

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C11D 7/04, 7/26, H01L 21/304, C23F 1/32, B21B 45/02	A1	(11) 国際公開番号 WO97/05228 (43) 国際公開日 1997年2月13日(13.02.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/02077 (22) 国際出願日 1996年7月25日(25.07.96) (30) 優先権データ 特願平7/191504 1995年7月27日(27.07.95) JP 特願平7/230700 1995年8月17日(17.08.95) JP 特願平7/243859 1995年8月30日(30.08.95) JP 特願平7/257237 1995年9月11日(11.09.95) JP 特願平7/257238 1995年9月11日(11.09.95) JP 特願平7/279912 1995年10月4日(04.10.95) JP 特願平7/279913 1995年10月4日(04.10.95) JP 特願平8/56087 1996年3月13日(13.03.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo, (JP)	(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 森永 均(MORINAGA, Hitoshi)[JP/JP] 藤末昌也(FUJISUE, Masaya)[JP/JP] 〒806 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化学株式会社 黒崎開発研究所内 Fukuoka, (JP) (74) 代理人 弁理士 長谷川曉司(HASEGAWA, Koji) 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱化学株式会社内 Tokyo, (JP) (81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書	
(54)Title: METHOD FOR TREATING SURFACE OF SUBSTRATE AND SURFACE TREATMENT COMPOSITION THEREFOR (54)発明の名称 基体の表面処理方法、およびそれに用いる表面処理組成物 (57) Abstract A method for treating the surface of a substrate with a surface treatment composition, wherein the surface treatment composition comprises a liquid medium containing a complexing agent as a metal deposition preventive, the complexing agent comprising at least one member selected from the following: (group A) complexing agents and at least one member selected from the group consisting of the following: (groups B1 to B6) complexing agents: (group A) complexing agents having an aromatic hydrocarbon ring in the molecular structure thereof and an OH group and/or an O- group bonded directly to a carbon atom consisting of the ring; (group B1) complexing agents having a nitrogen atom as a donor atom in the molecular structure thereof; (group B2) complexing agents having in the molecular structure thereof at least one donor atom selected from halogen, sulfur and carbon atoms; (group B3) complexing agents having an oxygen atom as a donor atom in the molecular structure thereof; (group B4) carboxylic acid complexing agents having a carboxyl group in the molecular structure thereof; (group B5) hydroxy mono- or dicarboxylic acid complexing agents having four or less hydroxyl groups in the molecular structure thereof; and (group B6) complexing agents having a carbonyl group in the molecular structure thereof. BEST AVAILABLE COPY		

(57) 要約

表面処理組成物を用いて基体の表面を処理する方法において、該表面処理組成物が液媒体中に金属付着防止剤として錯化剤を含有する組成物であり、該錯化剤が、下記（A群）から選ばれた少なくとも1種、及び下記（B1群）～（B6群）のいずれかの群のうちから選ばれた少なくとも1種からなるもの。

（A群）分子構造中に芳香族炭化水素環を有し、且つ該環を構成する炭素原子に直接結合したOH基及び／又はO⁻基を有する錯化剤。

（B1群）分子構造中にドナー原子である窒素原子を有する錯化剤。

（B2群）分子構造中にドナー原子であるハロゲン原子、硫黄原子若しくは炭素原子から選ばれる少なくとも1種の原子を有する錯化剤。

（B3群）分子構造中にドナー原子である酸素原子を有する錯化剤。

（B4群）分子構造中にカルボキシル基を有するカルボン酸系錯化剤。

（B5群）分子構造中に4つ以下の水酸基を有するヒドロキシモノ又はジカルボン酸系錯化剤。

（B6群）分子構造中にカルボニル基を有する錯化剤。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EES	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LS	レソト	SD	スーダン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FR	フランス	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MC	モナコ	SK	スロヴァキア
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MD	モルドヴァ共和国	SN	セネガル
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	IE	アイルランド	MK	マケドニア旧ユーゴスラ	TD	チャド
BY	ベラルーシ	IL	イスラエル		ウイリア共和国	TG	トーゴ
CA	カナダ	IS	アイスランド	ML	マリ	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	JP	日本	MR	モリタニア	TR	トルコ
CH	スイス	KE	ケニア	MW	モザンビーク	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CN	中国	KR	大韓民国	NL	オランダ	US	アメリカ合衆国
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン
CZ	チェッコ共和国			NZ	ニュージーランド	VN	ヴェトナム

- 1 -

明細書

基体の表面処理方法、およびそれに用いる表面処理組成物

技術分野

本発明は表面処理組成物及びそれを用いた基体の表面処理方法に係わる。より詳細には、液媒体を主成分とする表面処理組成物を用いて基体の表面処理を行う際、その表面処理組成物から基体表面への金属不純物による汚染を防止し、安定的に極めて清浄な基体表面を達成する事ができる表面処理組成物及びそれを用いた基体の表面処理方法に関するものである。さらには該表面処理組成物成分の補給方法及び該組成物に用いる錯化剤の精製方法に関する。

技術背景

超LSIや、TFT液晶等に代表される各種デバイスの高集積化に伴い、デバイスに使用されている基板表面の清浄化への要求は益々厳しいものになっている。清浄化を妨げるものとして各種物質による汚染があり、汚染の中でも特に金属による汚染はデバイスの電気的特性を劣化させるものであり、かかる劣化を防止するためにはデバイスが形成される基板表面における金属不純物の濃度を極力低下させる必要がある。そのため、基板表面を洗浄剤により洗浄する事が一般に行われている。

従来より、この種の洗浄剤には、水、電解イオン水、酸、アルカリ、酸化剤、界面活性剤等の水溶液、あるいは有機溶媒等が一般に使用されている。洗浄剤には優れた洗浄性能と共に、洗浄剤から基板への金属不純物による逆汚染を防止するため、洗浄剤中の不純物濃度が極めて低いレベルである事が要求されている。かかる要求を満たすため、洗浄に使用される半導体用薬品の高純度化が推進され、精製直後の薬品に含まれる金属不純物濃度は、現在の分析技術では検出が難しいレベルにまで達している。

このように、洗浄剤中の不純物が検出困難なレベルにまで達しているにもかかわらず、いまだ高清浄な基体表面の達成が難しいのは、洗浄槽において、基板から除去された金属不純物が、洗浄剤それ自体を汚染する事が避けられないためで

- 2 -

ある。すなわち、基体表面から一旦脱離した金属不純物が洗浄剤中に混入して洗浄剤を汚染し、汚染された洗浄剤から金属不純物が基板に付着（逆汚染）してしまうためである。

半導体洗浄工程においては、[アンモニア+過酸化水素+水]溶液による洗浄（SC-1洗浄）（RCA Review, p.187-206, June(1970)等）が、広く用いられている。本洗浄は通常、40～90℃で行われ、溶液中の組成比としては通常（30重量%アンモニア水）：（31重量%過酸化水素水）：（水）＝0.05：1：5～1：1：5程度で使用に供されている。しかし、本洗浄法は高いパーティクル除去能力や有機物除去能力を持つ反面、溶液中にFeやAl、Zn、Ni等の金属が極微量存在すると、基板表面に付着して逆汚染してしまうという問題がある。このため、半導体洗浄工程においては、通常、[アンモニア+過酸化水素+水]溶液洗浄の後に、[塩酸+過酸化水素+水]溶液洗浄（SC-2洗浄）等の酸性洗浄剤による洗浄を行い、基板表面の金属汚染を除去している。

それ故、洗浄工程において、高洗浄な表面を効率よく、安定的に得るために、かかる逆汚染を防止する技術が求められていた。

更に、液中の金属不純物が基板表面に付着する問題は、洗浄工程のみならず、シリコン基板のアルカリエッチングや、シリコン酸化膜の希フッ酸によるエッチング工程等の、溶液を使用する基板表面処理工程全般において大きな問題となっている。希フッ酸エッチング工程では、液中にCuやAu等の貴金属不純物があると、シリコン表面に付着して、キャリアライフタイム等のデバイスの電気的特性を著しく劣化させる。また、アルカリエッチング工程では、液中にFeやAl等の微量金属不純物があると、これらが基板表面に容易に付着してしまい、品質に悪影響を及ぼす。そこで、溶液による表面処理工程におけるかかる汚染を防止する技術も強く求められている。

これらの問題を解決するために、表面処理剤にキレート剤等の錯化剤を添加し、液中の金属不純物を安定な水溶性錯体として捕捉し、基板表面への付着を防止する方法が提案されている。例えば、特開昭50-158281では、テトラアルキル水酸化アンモニウム水溶液に、シアン化アンモニウムやエチレンジアミン4酢酸（EDTA）等の錯化剤を添加し、半導体基板表面への金属不純物の付着を

- 3 -

防止する事を提案している。特開平 3-219000 ではカテコール、タイロン等のキレート剤、特開平 5-275405 ではホスホン酸系キレート剤または縮合リン酸等の錯化剤、特開平 6-163495 ではヒドラゾン誘導体等の錯化剤を、[アンモニア+過酸化水素+水]等のアルカリ性洗浄液に夫々添加して基板への金属不純物付着を防止し、これによって、パーティクル、有機物汚染と共に、金属汚染のない基板表面を達成する事を提案している。

しかしながら、これらの錯化剤を添加した場合、特定の金属（例えば、Fe）に関しては付着防止、あるいは除去効果が見られたものの、処理液や基板を汚染しやすい Fe 以外の金属（例えば、Al）については上記錯化剤の効果が極めて小さく、大量の錯化剤を添加しても十分な効果が得られないという問題があった。この問題を解決するために特開平 6-216098 ではホスホン酸系キレート剤等のキレート剤を添加した [アンモニア+過酸化水素+水] 洗浄液で基板を洗浄し、次いで 1ppm 以上のフッ酸水溶液でリンスする方法を提案しているが、この方法では、ホスホン酸系キレート剤を添加した洗浄液では基板表面の Al 汚染を十分に低減できないため、後工程で 1ppm 以上のフッ酸水溶液を用いて、Al をエッチングによって除去しようと言うものである。この様に、従来の金属付着防止方法は効果が十分とは言えず、基板の清浄化が必要な場合には、後工程で金属汚染を除去せざるを得ず、これにより、工程数が増えて、生産コスト増大の原因となっていた。

このように、表面処理組成物から基体表面への金属不純物汚染を防止するため、様々な錯化剤の添加によって付着防止が試みられているが、いまだ十分な改善がなされず、汚染防止技術はいまだ達成されていない現状にある。

本発明は上記問題を解決するためになされたものであり、表面処理組成物から基体表面への金属不純物の汚染を防止し、安定的に極めて清浄な基体表面を達成する事ができる表面処理組成物及びそれを用いた基体の表面処理方法を提供する事を目的とするものである。

発明の開示

本発明は、表面処理組成物中に金属付着防止剤として特定の 2 種以上の錯化剤

を添加含有せしめることにより、処理液から基体への金属不純物の付着防止効果が著しく向上するものである。

また、表面処理組成物に添加する金属付着防止剤が特定の錯化剤である場合には、1種類の添加であっても従来技術よりは良好な金属不純物の付着防止効果があるものも本発明に含まれる。

さらに、上記の表面処理組成物を用いて表面処理を行う場合に、損失した処理組成物を供給する有効な方法、及び、最適な金属付着防止剤の1種であるエチレンジアミンジォルトヒドロキシフェニル酢酸（以下EDDHAと略称することもある。）の精製方法も本発明に含まれる。

すなわち、本発明の第1の要旨は、表面処理組成物を用いて基体の表面を処理する方法において、該表面処理組成物が液媒体中に金属付着防止剤として錯化剤を含有する組成物であり、該錯化剤が、下記（A群）から選ばれた少なくとも1種、及び下記（B1群）～（B6群）のいずれかの群のうちから選ばれた少なくとも1種の錯化剤からなる方法である。

（A群）分子構造中に芳香族炭化水素環を有し、且つ該環を構成する炭素原子に結合したOH基及び／又はO⁻基を1つ以上有する錯化剤。

（B1群）分子構造中にドナー原子である窒素原子を1つ以上有する錯化剤。

（B2群）分子構造中にドナー原子であるハロゲン原子、硫黄原子若しくは炭素原子から選ばれる少なくとも1種の原子を1つ以上有する錯化剤。

（B3群）分子構造中にドナー原子である酸素原子を1つ以上有するが、カルボニル基及びカルボキシル基を有さず、且つドナー原子である窒素原子、ハロゲン原子、硫黄原子及び炭素原子のいずれをも有しない錯化剤。

（B4群）分子構造中にカルボキシル基を1つ以上有するが、ドナー原子である窒素原子、ハロゲン原子、硫黄原子及び炭素原子を有さず、且つカルボニル基及び水酸基を有しないカルボン酸系錯化剤。

（B5群）分子構造中に4つ以下の水酸基を有するが、ドナー原子である窒素原子、ハロゲン原子、硫黄原子及び炭素原子並びにカルボニル基を含有しないヒドロキシモノ又はジカルボン酸系錯化剤。

（B6群）分子構造中にカルボニル基を1つ以上有する錯化剤。

- 5 -

本発明の第2の要旨は、表面処理組成物を用いて基体の表面を処理する方法において、該表面処理組成物の液媒体中に金属付着防止剤として、エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸〔エチレンジアミン-N, N'-ビス(オルトヒドロキシフェニル酢酸)〕、2-ヒドロキシ-1-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニルアゾ)-4-ナフタレンスルホン酸、4, 4'-ビス(3, 4-ジヒドロキシフェニルアゾ)-2, 2'-スチルベンジスルホン酸二アンモニウム、ピロカテコールバイオレット、o, o'-ジヒドロキシアゾベンゼン、1'-2-ジヒドロキシ-5-ニトロ-1, 2'-アゾナフタレン-4-スルホン酸、N, N'-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N, N'-二酢酸から選ばれる少なくとも1種の錯化剤を含有する方法である。

さらに、本発明の第3の要旨は、表面処理組成物を用いて基体の表面を処理する方法において、該表面処理組成物が液媒体中に芳香族炭化水素基に直接結合したOH基を有する有機錯化剤および酸化剤を含有する組成物であって、酸化剤の濃度が1重量ppm以上、3重量%以下である方法である。

本発明の第4の要旨は、液媒体中に、アンモニア、水、及び金属付着防止剤として分子構造中に環状骨格を有し、且つ該環を構成する炭素原子に結合したOH基及び/またはO⁻基を1つ以上有する有機錯化剤を含有するアルカリ性表面処理組成物を用いて基体の表面処理を行う際に、蒸発したアンモニア分を当該有機錯化剤を含有するアンモニア水溶液で補う表面処理方法である。

本発明の第5の要旨は、表面処理組成物を用いて基体の表面を処理する方法において、該表面処理組成物が液媒体中に金属付着防止剤としてFe、Al、Znの内の少なくとも1つの金属元素の含有量が5ppm以下である高純度エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸またはそのアンモニウム塩を添加して得られる組成物である表面処理方法、及びそれに用いる高純度エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸またはそのアンモニウム塩の精製方法である。

以下、本発明を詳細に説明する。

上記第1の発明に用いる表面処理組成物は、その中に金属付着防止剤として特定の2種以上の錯化剤を含有する事を特徴とするものである。この特定の2種以上の錯化剤は、以下に定義する(A群)から選択される1種以上の錯化剤と、

(B 1 群)、(B 2 群)、(B 3 群)、(B 4 群)、(B 5 群)、または(B 6 群)のうちから選択される1種以上の錯化剤からなるものである。

なお、本発明における表面処理とは、基体の洗浄、エッチング、研磨、成膜等の総称であり、表面処理組成物とはこれらを目的として用いられる表面処理剤の総称である。

(A 群)の錯化剤とは、分子構造中に芳香族炭化水素環を有し、且つ該環を構成する炭素原子に結合したOH基及び／又はO-基を1つ以上有する錯化剤である。この様な錯化剤の具体例としては以下に示すものが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。また、具体例は、OH基を有する化合物として例示するが、そのアンモニウム塩、アルカリ金属塩等の対応する塩も包含するものである。なお、化合物名の後の[]内に本明細書で用いている略称もしくは通称を示す。

(A-1) OH基を1つのみ有するフェノール類及びその誘導体

フェノール、クレゾール、エチルフェノール、*t*-ブチルフェノール、メトキシフェノール、サリチルアルコール、クロロフェノール、アミノフェノール、アミノクレゾール、アミドール、*p*-(2-アミノエチル)フェノール、サリチル酸、*o*-サリチルアニリド、ナフトール、ナフトールスルホン酸、7-アミノ-4-ヒドロキシ-2-ナフタレンジスルホン酸など。

(A-2) OH基を2つ以上有するフェノール類及びその誘導体

カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、4-メチルピロカテコール、2-メチルヒドロキノン、ピロガロール、1, 2, 5-ベンゼントリオール、1, 3, 5-ベンゼントリオール、2-メチルフログルシノール、2, 4, 6-トリメチルフログルシノール、1, 2, 3, 5-ベンゼンテトラオール、ベンゼンヘキサオール、タイロン、アミノレゾルシノール、2, 4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、3, 4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、ジヒドロキシアセトフェノン、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸、没食子酸、2, 3, 4-トリヒドロキシ安息香酸、2, 4-ジヒドロキシ-6-メチル安息香酸、ナフタレンジオール、ナフタレントリオール、ニトロナフトール、ナフタレンテトラオール、ピナフチルジオール、4, 5-ジヒドロキシ-2, 7-ナフタレンジスルホン酸、1, 8

- 7 -

ージヒドロキシ-3, 6-ナフタレンジスルホン酸、1, 2, 3-アントラセントリオール、1, 3, 5-トリス ((2, 3-ジヒドロキシベンゾイル) アミノメチル) ベンゼン [MECAM]、1, 5, 10-トリス (2, 3-ジヒドロキシベンゾイル) -1, 5, 10-トリアザデカン [3, 4-LICAM]、1, 5, 9-トリス (2, 3-ジヒドロキシベンゾイル) -1, 5, 9シクロトリアザトリデカン [3, 3, 4-CYCAM]、1, 3, 5-トリス ((2, 3-ジヒドロキシベンゾイル) カルバミド) ベンゼン [TRIMCAM]、エンテクロバクチン、エナンシクロエンテロバクチンなど。

(A-3) ヒドロキシベンゾフェノン類

ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 6-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2', 5, 6'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3', 4, 4', 6-ペンタヒドロキシベンゾフェノンなど。

(A-4) ヒドロキシベンズアニリド類

o-ヒドロキシベンズアニリドなど

(A-5) ヒドロシアニル類

グリオキサールビス (2-ヒドロシアニル) など

(A-6) ヒドロキシビフェニル類

ビフェニルテトラオールなど

(A-7) ヒドロキシキノン類及びその誘導体

2, 3-ジヒドロキシ-1, 4-ナフトキノン、5-ヒドロキシ-1, 4-ナフトキノン、ジヒドロシアントラキノン、1, 2-ジヒドロキシ-3- (アミノメチル) アントラキノン-N, N'-2 酢酸 [アリザリンコンプレキサン]、トリヒドロシアントラキノンなど

(A-8) ジフェニルまたはトリフェニルアルカン誘導体

ジフェニルメタン-2, 2'-ジオール、4, 4', 4"-トリフェニルメタントリオール、4, 4'-ジヒドロキシフクソン、4, 4'-ジヒドロキシ-3-メチルフクソン、ピロカテコールバイオレット [PV] など。

(A-9) アルキルアミンのフェノール誘導体

エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸 [EDDHA]、N, N-ビス (2-ヒドロキシベンジル) エチレンジアミン-N, N-2 酢酸 [HBED]、エチレンジアミンジヒドロキシメチルフェニル酢酸 [EDDHMA] など

(A-10) アルキルエーテルのフェノール誘導体

3, 3'-エチレンジオキシジフェノールなど。

(A-11) アゾ基を有するフェノール類及びその誘導体

4, 4'-ビス (3, 4-ジヒドロキシフェニルアゾ) -2, 2'-スチルベ
ンジスルホン酸 2 アンモニウム [スチルパゾ]、2, 8-ジヒドロキシ-1-
(8-ヒドロキシ-3, 6-ジスルホ-1-ナフチルアゾ) -3, 6-ナフタレ
ンジスルホン酸、o, o'-ジヒドロキシアゾベンゼン、2-ヒドロキシ-1-
(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニルアゾ) -4-ナフタレンスルホン酸 [カ
ルマガイト]、クロロヒドロキシフェニルアゾナフトール、1' 2-ジヒドロキ
シ-6-ニトロ-1, 2'-アゾナフタレン-4-スルホン酸 [エリオクローム
ブラック T]、2-ヒドロキシ-1-(2-ヒドロキシ-4-スルホ-1-ナ
フチルアゾ) -3, 6-ナフタレンジスルホン酸、5-クロロ-2-ヒドロキ
シ-3-(2, 4-ジヒドロキシフェニルアゾ) ベンゼンスルホン酸 [ルモガ
リオン]、2-ヒドロキシ-1-(2-ヒドロキシ-4-スルホ-1-ナフチル
アゾ) -3-ナフタレン酸 [NN]、1, 8-ジヒドロキシ-2-(4-スルホ
フェニルアゾ) -3, 6-ナフタレンジスルホン酸、1, 8-ジヒドロキシ-2、
7-ビス (5-クロロ-2-ヒドロキシ-3-スルホフェニルアゾ) -3, 6-
ナフタレンジスルホン酸、1, 8-ジヒドロキシ-2、7-ビス (2-スルホフ
ェニルアゾ) -3, 6-ナフタレンジスルホン酸、2-[3-(2, 4-ジメ
チルフェニルアミノカルボキシ) -2-ヒドロキシ-1-ナフチルアゾ] -3-
ヒドロキシベンゼンスルホン酸、2-[3-(2, 4-ジメチルフェニルアミ
ノカルボキシ) -2-ヒドロキシ-1-ナフチルアゾ] フェノールなど。

本第1の発明では、金属付着防止剤として上記 (A群) から選ばれる錯化剤を
少なくとも1種含有する。錯化剤の選択にあたっては、基板表面に要求される清
浄度レベル、錯化剤コスト、添加する表面処理組成物中における化学的安定性等
から総合的に判断し、選択される為、一概にどの錯化剤が最も優れているとは言

えないが、表面処理組成物中における含有量一定の際の金属付着防止効果の点では、特にエチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸 [EDDHA] 等のアルキルアミンのフェノール誘導体、カテコール、タイロン等のOH基を2つ以上有するフェノール類及びその誘導体が優れており好ましく用いられる。また、化学的安定性の点では、エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸 [EDDHA] 等のアルキルアミンのフェノール誘導体が優れており、錯化剤の生産コストの点では8-キノリノール、カテコール、タイロン等がそれぞれ優れており、これらを重視する場合には好ましく用いられる。更に、錯化剤がOH基に加えて、スルホン酸基、カルボキシル基を有するものが金属付着防止効果、化学的安定性がともに優れているので好ましい。

(A群)の錯化剤と併用される他の錯化剤としては次の(B1群)～(B6群)の錯化剤が挙げられる。

(B1群) 分子構造中にドナー原子である窒素原子を1つ以上有する錯化剤。

(B2群) 分子構造中にドナー原子であるハロゲン原子、硫黄原子若しくは炭素原子から選ばれる少なくとも1種の原子を1つ以上有する錯化剤。

(B3群) 分子構造中にドナー原子である酸素原子を1つ以上有するが、カルボニル基及びカルボキシル基を有さず、且つドナー原子である窒素原子、ハロゲン原子、硫黄原子及び炭素原子のいずれをも有しない錯化剤。

(B4群) 分子構造中にカルボキシル基を1つ以上有するが、ドナー原子である窒素原子、ハロゲン原子、硫黄原子及び炭素原子を有さず、且つカルボニル基及び水酸基を有しないカルボン酸系錯化剤。

(B5群) 分子構造中に4つ以下の水酸基を有するが、ドナー原子である窒素原子、ハロゲン原子、硫黄原子及び炭素原子並びにカルボニル基を含有しないヒドロキシモノ又はジカルボン酸系錯化剤。

(B6群) 分子構造中にカルボニル基を1つ以上有する錯化剤。

本発明において、ドナー原子とは、金属との配位結合に必要な電子を供給することができる原子を言う。(B1群)のドナー原子である窒素原子を有する配位基としては、アミノ基、イミノ基、ニトリロ基(第3窒素原子)、チオシアネート基、ヒドロキシアミノ基、ヒドロキシイミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、ヒドラ

ジノ基、ヒドラゾノ基、ヒドラゾ基、アゾ基、アゾキシ基、ジアゾニウム基、アジド基等が挙げられる。これらの配位基を有する錯化剤としては、具体的には以下に示すものが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

(B1-1) モノアミン類

エチルアミン、イソプロピルアミン、ビニルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、N-メチルエチルアミン、トリエチルアミン、ベンジルアミン、アニリン、トルイジン、エチルアニリン、キシリジン、チミルアミン、2, 4, 6-トリメチルアニリン、ジフェニルアミン、N-メチルジフェニルアミン、ピフェニルアミン、ベンジジン、クロロアニリン、ニトロソアニリン、アミノベンゼンスルホン酸、アミノ安息香酸など。

(B1-2) ジアミン及びポリアミン類

エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジアミノベンゼン、トルエンジアミン、N-メチルフェニレンジアミン、トリアミノベンゼン、アミノジフェニルアミン、ジアミノフェニルアミンなど。

(B1-3) アミノアルコール類

エタノールアミン、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-(エチルアミノ)エタノール、2, 2'-イミノジエタノール、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、エチルジエタノールアミン、3-ジエチルアミノ-1, 2-プロパンジオール、トリエタノールアミンなど。

(B1-4) アミノフェノール類

アミノフェノール、p-アミノフェノール硫酸塩、(メチルアミノ)フェノール、アミノレゾルシノールなど。

(B1-5) アミノ酸類

グリシン、グリシンエチルエステル、サルコシン、アラニン、アミノ酪酸、ノルバリン、バリン、イソバリン、ノルロイシン、ロイシン、イソロイシン、セリン、L-トレオニン、システイン、シスチン、メチオニン、オルニチン、リシン、アルギニン、シトルリン、アスパラギン酸、アスパラギン、グルタミン酸、グル

タミン、 β -ヒドロキシグルタミン酸、N-アセチルグリシン、グリシルグリシン、ジグリシルグリシン、フェニルアラニン、チロシン、L-チロキシン、N-フェニルグリシン、N-ベンゾイルグリシンなど。

(B1-6) イミノカルボン酸類

イミノ2酢酸、ニトリロ3酢酸、ニトリロ3プロピオン酸、エチレンジアミン2酢酸 [EDDA]、エチレンジアミン4酢酸 [EDTA]、ヒドロキシエチルエチレンジアミン4酢酸 [EDTA-OH]、トランス-1, 2-ジアミノシクロヘキサン4酢酸 [CyDTA]、ジヒドロキシエチルグリシン [DHGE]、ジアミノプロパノール4酢酸 [DPTA-OH]、ジエチレントリアミン5酢酸 [DTPA]、エチレンジアミン2プロピオン2酢酸 [EDDP]、グリコールエーテルジアミン4酢酸 [GEDTA]、1, 6-ヘキサメチレンジアミン4酢酸 [HDTA]、ヒドロキシエチルイミノ2酢酸 [HIDA]、メチルEDTA (ジアミノプロパン4酢酸)、トリエチレンテトラミン6酢酸 [TTHA]、3, 3'-ジメトキシベンジジン-N, N, N', N'-4酢酸など。

(B1-7) イミノホスホン酸類

エチレンジアミン-N, N'-ビス (メチレンホスホン酸) [EDDPO]、エチレンジアミンテトラキス (メチレンホスホン酸) [EDTPO]、ニトリロトリス (メチレンホスホン酸) [NTPO]、ジエチレントリアミンペンタ (メチレンホスホン酸) [ETTPO]、プロピレンジアミンテトラ (メチレンホスホン酸) [PDTMP] など。

(B1-8) 複素環式アミン類

ピリジン、コニリン、ルチジン、ピコリン、3-ピリジノール、イソニコチン酸、ピコリン酸、アセチルピリジン、ニトロピリジン、4-ピリドン、ピピリジル、2, 4, 6-トリス (2-ピリジル) -1, 3, 5-トリアジン [TPTZ]、3- (2-ピリジル) -5, 6-ビス (4-スルフォニル) -1, 2, 4-トリアジン [PDTS]、syn-フェニル-2-ピリジルケトキシム [PPKS] などのピリジン類、キノリン、キナルジン、レピジン、ジメチルキノリン、8-キノリノール、2-メチル-8-キノリノール、メトキシキノリン、クロロキノリン、キノリンジオール、キナルジン酸、キニン酸、ニトロキノリン、キヌリン、

キヌレン酸、8-アセトキシキノリン、ビシンコニン酸などのキノリン類、イソキノリン類、アクリジン、9-アクリドン、フェナントリジン、ベンゾキノリン、ベンゾイソキノリンなどのベンゾキノリン類、ナフトキノリンなどのナフトキノリン類、o-フェナントロリン、2, 9-ジメチル-1, 10-フェナントロリン、バソクプロイン、バソクプロインスルホン酸、バソフェナントロリン、バソフェナントロリンスルホン酸、2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリンなどのフェナントロリン類。

更に、ピラゾール、5-ピラロゾンなどのピラゾール類、イミダゾール、メチルイミダゾールなどのイミダゾール類、2-イミダゾリン、イミダゾリジン、エチレン尿素などのイミダゾリンおよびイミダゾリジン類、ベンゾイミダゾールなどのベンゾイミダゾール類、ジアジン、ピリミジン、ピラジンなどのジアジン類、ウラシル、チミンなどのヒドロピリミジン類、ピペラジンなどのピペラジン類、シンノリン、フェナジンなどのベンゾジアジンおよびジベンゾジアジン類、トリアジン類、プリン類、オキサゾール、4-オキサゾロン、イソオキサゾール、アゾキシムなどのオキサゾールおよびイソオキサゾール類、4H-1, 4-オキサジン、モルホリンなどのオキサジン類、チアゾールおよびベンゾチアゾール類、イソチアゾール類、チアジン類、ピロール類、ピロリン類およびピロリジン類、インドール類、インドリン類、イソインドール類、カルバゾール類、インジゴ類、ポルフィリン類など。

(B1-9) アミド及びイミド類

カルバミン酸、カルバミド酸アンモニウム、オキサミド酸、オキサミド酸エチル、N-ニトロカルバミド酸エチル、カルバニル酸、カルバニロニトリル、オキサニル酸、ホルムアミド、ジアセトアミド、ヘキサンアミド、アクリルアミド、乳酸アミド、シアノアセトアミド、オキサミド、スクシニアミド、サリチルアミド、ニトロベンズアミド、スクシンイミド、マレイミド、フタル酸イミドなど。

(B1-10) アニリド類

ホルムアニリド、アセトアニリド、ヒドロキシアニリド、クロロアニリド、メトキシアセトアニリド、オキサニリドなど。

(B1-11) 尿素、チオ尿素及びその誘導体

- 13 -

尿素、N-メチル尿素、N, N'-エチリデン尿素、アロファン酸、グリコル酸、オキサール酸、ピウレット、N-ニトロ尿素、アゾジカルボンアミド、チオ尿素、メチルチオ尿素、ジメチルチオ尿素など。

(B1-12) オキシム類

ホルムアルドキシム、p-ベンゾキノンジオキシム、ベンズアルドキシム、ベンジルジオキシムなど。

(B1-13) 窒素同士が結合した配位基を有するもの

アゾベンゼン、アゾトルエン、メチルレッド、アゾベンゼンジカルボン酸、ヒドロキシアゾベンゼン、アゾキシベンゼンなどのヒドラジン及びヒドラジド類として、フェニルヒドラジン、p-プロモフェニルヒドラジン、p-ニトロフェニルヒドラジン、N', -フェニルアセトヒドラジドなどのアゾおよびアゾキシ化合物類、ヒドラゾベンゼン、ヒドラゾ2安息香酸などのヒドラゾ化合物類、オキサリックビス(サリシリデンヒドラジド)、サリシルアルデヒド(2-カルボキシフェニル)ヒドラゾン、ベンズアルデヒドヒドラゾン、アセトアルデヒドフェニルヒドラゾンなどのヒドラゾン類、ベンジリデンアジンなどのアジン類、ベンゾイルアジドなどのアジド類、ベンゼンジアゾニウムクロリドなどのジアゾニウム塩類、ベンゼンジアゾヒドロキシドなどのジアゾ化合物類、セミカルバジドなどのセミカルバジド類、チオセミカルバジドなどのチオセミカルバジド類など。

(B1-14) その他

アジ化アンモニウム、アジ化ナトリウムなどのアジ化物類、アセトニトリルなどのニトリル類、アミド硫酸、イミド2硫酸、ニトリド3硫酸、チオシアン酸、チオシアン酸アンモニウムなど。

上記(B1群)の中でも、表面処理組成物中における含有量一定の際の金属付着防止効果の点では、特にグリシン等のアミノ酸類、イミノ2酢酸、ニトリロ3酢酸、エチレンジアミン4酢酸[EDTA]等のイミノカルボン酸類、8-キノリノール、o-フェナントロリン等の複素環式多環アミン類が優れており好ましく用いられる。

(B2群)の錯化剤とは、分子構造中にドナー原子であるハロゲン原子、硫黄原子若しくは炭素原子から選択される少なくとも1種の原子を1つ以上有する錯

化剤である。この様なドナー原子を有する錯化剤としては、具体的には以下に示すものが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。また、下記に具体的に示す錯化剤の塩はアルカリ金属塩、あるいはアンモニウム塩等である。

(B 2-1) ドナー原子であるハロゲン原子を有する錯化剤

フッ化水素酸またはその塩、塩酸またはその塩、臭化水素またはその塩、ヨウ化水素またはその塩など。

(B 2-2) ドナー原子である硫黄原子を有する錯化剤

配位基として、式 HS^- 、 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 RS^- 、 R-COS^- 、 R-CSS^- 若しくは CS_3^{2-} で示される基の少なくとも1種を有するか、又は RSH 、 $\text{R}'_2\text{S}$ 若しくは $\text{R}_2\text{C}=\text{S}$ で示されるチオール、スルフィド若しくはチオカルボニル化合物から選ばれるものがある。ここで R はアルキル基を表し、又 R' はアルキル基またはアルケニル基を表し、更に互いに連結して硫黄原子を含む環を形成することもできる。具体的には、 HS^- 基または S^{2-} 基を有するものとして硫化水素またはその塩、或いは硫化ナトリウム、硫化アンモニウム等の硫化物； $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 基を有するものとしてチオ硫酸またはその塩； RSH または RS^- 基を有するものとしてチオール、エタントール、1-プロパンチオールなどの低級アルキルチオールまたはその塩； R-COS^- 基を有するものとしてチオ酢酸、ジチオシュウ酸またはその塩； R-CSS^- 基を有するものとしてエタンジビス（ジチオ酸）、ジチオ酢酸またはその塩； CS_3^{2-} 基を有するものとしてトリチオ炭酸またはその塩、或いはトリチオ炭酸ジエチル等のチオ炭酸エステル； $\text{R}'_2\text{S}$ で示されるスルフィドとして硫化メチル、メチルチオエタン、硫化ジエチル、硫化ビニル、ベンゾチオフエンなど； $\text{R}_2\text{C}=\text{S}$ 基で示されるチオカルボニル化合物としてプロパンチオン、2, 4-ペンタンジチオンなどが挙げられる。

(B 2-3) ドナー原子である炭素原子を有する錯化剤

配位基として、 NC^- 、 RNC または RCC^- を有するものがある。具体的には、シアン化水素、シアン化アンモニウム等のシアン化物類、イソシアン化エチル等のイソシアン化物類、アリレン、金属アセチリドなど。

上記（B 2群）の中でも、特にフッ化水素酸、塩酸等のドナー原子としてのハロゲンを有する錯化剤が、金属付着防止効果及びコストの両面で優れており好ま

しく用いられる。

(B 3 群) の錯化剤とは、分子構造中にドナー原子として酸素原子を 1 原子以上有するが、カルボニル基及びカルボキシル基を有さず、かつドナー原子である窒素原子、ハロゲン原子、硫黄原子及び炭素原子のいずれをも有しない事の特徴とする錯化剤である。この様な錯化剤としては、具体的には以下に示すものが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。なお、以下に示すスルホン酸、オキソ酸等の酸類は酸として記載するが、それらのアルカリ金属塩あるいはアンモニウム塩などの塩類を包含するものである。

(B 3-1) 水酸基を有する錯化剤

メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ベンジルアルコールなどの飽和アルコール類、アリルアルコール、メチルビニルカルビノールなどの不飽和アルコール類、エチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、フェノール、カテコール、タイロン等のフェノール類およびその誘導体など。

(B 3-2) ホスホン酸基を有する錯化剤

ベンゼンホスホン酸など。

(B 3-3) スルホン酸基を有する錯化剤

メタンスルホン酸、エタンスルホン酸等の脂肪族スルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等の芳香族スルホン酸など。

(B 3-4) エーテル基を有する錯化剤

ジメトキシメタン、1, 4-ジオキサンなど。

(B 3-5) オキソ酸

硫酸、リン酸、縮合リン酸、ホウ酸、ケイ酸、炭酸、硝酸、亜硝酸、過塩素酸、塩素酸、亜塩素酸、次亜塩素酸など。

(B 3-6) 酸エステル類

エチル硫酸、ジメチル硫酸等の硫酸エステル、炭酸ジメチル、炭酸ジフェニル等の炭酸エステル、リン酸トリメチル、リン酸トリフェニル等のリン酸エステル、ホウ酸トリメチル、硝酸エチル、亜硝酸エチルなど。

上記（B 3 群）の中でも、特にイソプロピルアルコールなどの脂肪族アルコール類、リン酸、亜硝酸などのオキシ酸類が、金属付着防止効果及びコストの両面で優れており好ましく用いられる。

（B 4 群）の錯化剤とは、分子構造中にカルボキシル基を1つ以上有するが、ドナー原子である窒素原子、ハロゲン原子、硫黄原子及び炭素原子を有さず、且つカルボニル基及び水酸基のいずれも含有しない事の特徴とするカルボン酸系錯化剤である。（B 4 群）の錯化剤としては、具体的には以下に示すものが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。また、カルボン酸類は遊離酸として例示するが、そのアンモニウム塩、アルカリ金属塩等の塩類も包含するものである。

（B 4-1）モノカルボン酸類

ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、ステアリン酸、アクリル酸、クロトン酸、オレイン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、フルオロ酢酸、安息香酸、メチル安息香酸、クロロ安息香酸、スルホカルボン酸、フェニル酢酸など。

（B 4-2）ポリカルボン酸類

シュウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸、クロロコハク酸、フタル酸、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸、ジクロロフタル酸、フェニルコハク酸など。

上記（B 4 群）の中でも、特に酢酸、シュウ酸などの比較的構造が単純なカルボン酸類、即ち、炭素数2～3の脂肪族飽和カルボン酸類が金属付着防止効果及びコストの両面で優れており好ましく用いられる。

（B 5 群）の錯化剤は、分子構造中に4つ以下の水酸基を有するが、ドナー原子である窒素原子、ハロゲン原子、硫黄原子及び炭素原子、並びにカルボニル基のいずれも含有しないヒドロキシモノ又はジカルボン酸系錯化剤である。本発明において、ドナー原子とは、金属との配位結合に必要な電子を供給する事ができる原子を言う。B 群の錯化剤としては、具体的には以下に示すものが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。なお、以下にヒドロキシカルボン酸類は遊離酸として例示するが、そのアンモニウム塩、アルカリ金属塩等を包含す

るものである。

(B 5-1) 水酸基 4 以下のヒドロキシモノカルボン酸類

水酸基を 1 つ有するものとしてグリコール酸、乳酸、2-ヒドロキシ酪酸、ヒドロアクリル酸、ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸、スルホサリチル酸など、水酸基を 2 つ有するものとしてグリセリン酸、8, 9-ジヒドロキシステアリン酸、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、プロトカテク酸など、水酸基を 3 つ有するものとして没食子酸など。

(B 5-2) 水酸基 4 以下のヒドロキシジカルボン酸類

水酸基を 1 つ有するものとしてタルトロン酸、リンゴ酸、2-ヒドロキシブタン 2 酢酸、2-ヒドロキシドデカン 2 酢酸、ヒドロキシフタル酸など、水酸基を 2 つ有するものとして酒石酸、3, 4-ジヒドロキシフタル酸など、水酸基を 4 つ有するものとしてテトラヒドロキシコハク酸など。

上記 (B 5 群) の中でも、特に酒石酸、サリチル酸、スルホサリチル酸などの水酸基の数が 2 以下のヒドロキシモノカルボン酸類、またはヒドロキシジカルボン酸類が、金属付着防止効果、化学的安定性、及びコストにおいて優れており好ましく用いられる。

一方、クエン酸等の如くカルボキシル基の数が 3 以上のヒドロキシカルボン酸類は金属付着防止効果が十分でなく、また、グルコン酸、ガラクトン酸等の如く水酸基の数が 5 以上のヒドロキシカルボン酸類は一般に化学的安定性が悪く、安定した金属付着防止効果が得られないため好ましくない。

更に、金属付着防止効果にはヒドロキシ基とカルボキシル基の分子内での位置が関係しており、両者が近接する炭素原子に結合しているのが好ましい。

(B 6 群) の錯化剤とは、分子構造中にカルボニル基を 1 つ以上有する錯化剤であり、また、その分子構造中にドナー原子である窒素、ハロゲン、硫黄及び炭素のいずれをも含有していないものである。本発明におけるこの様な錯化剤としては、具体的には以下に示すものが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

(B 6-1) 脂肪族アルデヒド類

ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、イソブチルア

ルデヒド、アクリルアルデヒド、クロトンアルデヒド、クロロアセトアルデヒド、ジクロロアセトアルデヒド、ブチルクロラル、ヒドロキシアセトアルデヒド、ラクトアルデヒド、D-グリセリンアルデヒド、ホルマール、アセタール、ジクロロアセタールなど。

(B 6-2) 脂肪族ケトン類

アセトン、エチルメチルケトン、2-メチルペンタノン、3-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、4-メチル-2-ペンタノン、ピナコリン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、6-メチル-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、ジ-tert-ブチルケトン、ジヘキシルケトン、メチルビニルケトン、アリルアセトン、1-クロロ-2-プロパノン、1, 1-ジクロロ-2-プロパノン、ヒドロキシアセトン、ジヒドロキシアセトンなど。

(B 6-3) ポリオキソ化合物類

グリオキサール、マロンアルデヒド、スクシンアルデヒドなどのジおよびポリアルデヒド類、ジアセチル、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、ジアセチルアセトンなどのジおよびポリケトン類、ピルビンアルデヒド、4-オキソペンタナールなどのケトアルデヒド類など。

(B 6-4) ケテン類

ケテン、ジメチルケテンなど。

(B 6-5) ケトカルボン酸およびアルデヒドカルボン酸類

4, 4, 4-トリフルオロ-1-フェニル-1, 3-ブタンジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、ピルビン酸、マロンアルデヒド酸、アセト酢酸、グリオキシル酸、メソシュウ酸、オキサロ酢酸、オキサログルタル酸など。

(B 6-6) 芳香族アルデヒド類および芳香族ケトン類

ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、シナムアルデヒド、テレフタルアルデヒド、プロトカテクアルデヒド、アセトフェノン、メチルアセトフェノン、ベンゾフェノン、クロロアセトフェノン、ジヒドロキシベンゾフェノン、フェニルグリオキサールなど。

(B 6-7) キノン類

o-ベンゾキノン、p-ベンゾキノン、ナフトキノン、キンヒドロノ、2, 6-ジクロロ-p-ベンゾキノン、2, 5-ジヒドロキシ-p-ベンゾキノン、テトラヒドロキシ-p-ベンゾキノン、2, 3-ヒドロキシ-1, 4-ナフトキノンなど。

(B6-8) トロポロン類

トロポロン、6-イソプロピルトロポロンなど。

本第2の発明は、液媒体に添加する金属付着防止剤が、エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸 [EDDHA]、2-ヒドロキシ-1-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニルアゾ)-4-ナフタレンスルホン酸 [カルマガイト]、4, 4'-ビス(3, 4-ジヒドロキシフェニルアゾ)-2, 2'-スチルベンジスルホン酸二アンモニウム [スチルパゾ]、ピロカテコールバイオレット [PV]、o, o'-ジヒドロキシアゾベンゼン、1' 2'-ジヒドロキシ-5-ニトロ-1, 2'-アゾナフタレン-4-スルホン酸 [エリオクロームブラックT]、または、N, N-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N, N-二酢酸 [HBED] の場合には、錯化剤が1種であっても、良好な金属付着防止効果を奏するというものである。

金属付着防止剤として加えられる錯化剤の添加量は、付着防止対象である液中の金属不純物の種類と量、基板表面に要求せれる清浄度レベルによって異なるので一概には決められないが、表面処理組成物中の総添加量として、通常 10^{-7} ~ 2重量%、好ましくは 10^{-6} ~ 0.5重量%、特に好ましくは 10^{-8} ~ 0.1重量%である。上記添加量より少なすぎると本発明の目的である金属付着防止効果が発現し難く、一方、多すぎてもそれ以上の効果が得られないだけでなく、場合により基体表面に金属付着防止剤である錯化剤が付着する危険性が高くなるので好ましくない。

本発明の表面処理組成物中の主成分となる液媒体としては、通常、水、電解イオン水、酸、アルカリ、酸化剤、還元剤、界面活性剤等を溶解した水溶液、或いは有機溶媒、更にはこれらの混合溶液が用いられる。特に、半導体基板の洗浄やエッチングに用いられるアルカリ性水溶液や希フッ酸溶液においては、溶液中の金属不純物が基体表面に極めて付着し易いため、これらの溶液に、本発明に従い

錯化剤を添加して使用するのが好ましい。

本発明では、アルカリ性水溶液とは、そのpHが7よりも大きい水溶液を総称である。この水溶液のアルカリ性成分としては、特に限定されないが、代表的なものとしてアンモニアが挙げられる。また、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウム等のアルカリ性塩類、或いはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAM)、トリメチルー2-ヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第4級アンモニウム塩ヒドロキシドなども用いられる。これらのアルカリは、2種以上添加しても何等差し支えなく、通常表面処理組成物全溶液中における全濃度が0.01～30重量%になるように用いられる。また、水の電解によって得られるアルカリ電解イオン水も好ましく用いられる。さらに、このようなアルカリ性水溶液中には過酸化水素等の酸化剤が適宜配合されていても良い。半導体ウェハ洗浄工程において、ベア（酸化膜のない）シリコンを洗浄する際には、酸化剤の配合により、ウェハのエッチングや表面荒れを抑える事ができる。本発明のアルカリ性水溶液に過酸化水素を配合する場合には、通常表面処理組成物全溶液中の過酸化水素濃度が0.01～30重量%の濃度範囲になるように用いられる。酸化剤を用いる場合、酸化剤濃度を1重量ppm以上、3重量%以下とすることが好ましい。酸化剤の使用量が多すぎると、錯化剤の分解が起こり、表面処理組成物の安定性が悪くなることがある。特に過酸化水素を酸化剤とする場合は、過酸化水素濃度が100重量ppm以上、3重量%以下であることが好ましい。

本発明に係わる錯化剤を表面処理組成物に配合する方法は特に限定されない。表面処理組成物を構成している成分（例えば、アンモニア水、過酸化水素水、水等）の内、いずれか一成分、あるいは複数成分にあらかじめ配合し、後にこれらの成分を混合して使用しても良いし、当該成分を混合した後に該混合液にこれを配合して使用しても良い。また、フェノール類、アミノ酸類、イミノカルボン酸類等の酸類を添加含有せしめる場合には、これらを酸の形態で添加しても良いし、アンモニウム塩等の塩の形態で添加しても良い。

SC-1洗浄の場合、アンモニア+過酸化水素+水+金属付着防止剤の組成物

で表面処理を行うことになるが、表面処理組成物を長時間使用していると、アンモニアが揮発していくと共に、金属付着防止剤の分解が徐々に起こり、金属付着防止効果が劣化する。そのため、揮発したアンモニア分を補給する際に、金属付着防止剤を 10^{-7} ～5重量%、好ましくは 10^{-6} ～1重量%含有したアンモニア水にして補給することが好ましい。

本発明の表面処理組成物は基体の金属不純物汚染が問題となる半導体、金属、ガラス、セラミックス、プラスチック、磁性体、超伝導体等の基体の、洗浄、エッチング、研磨、成膜等の表面処理に用いられる。特に、高洗浄な基体表面が要求される半導体基板の洗浄、エッチングには本発明が好適に使用される。半導体基板の洗浄の中でも特に「アンモニア+過酸化水素+水」からなる洗浄液によるアルカリ洗浄に本発明を適用すると、該洗浄法の問題点であった基板への金属不純物付着の問題が改善され、これにより該洗浄によって、パーティクル、有機物汚染と共に、金属汚染のない高洗浄な基板表面が達成されるため、極めて好適である。

本発明の表面処理組成物が、金属不純物の付着防止に極めて良好な効果を発揮する理由については、いまだ明らかではないが、添加する特定の2種以上の錯化剤と金属イオンの間に何らかの混合効果が起こり、安定な水溶性金属錯体が極めて効果的に形成されるためと推定される。

本発明の表面処理組成物を洗浄液として基体の洗浄に用いる場合には、液を直接、基体に接触させる方法が用いられる。このような洗浄方法としては、洗浄槽に洗浄液を満たして基板を浸漬させるディップ式クリーニング、基板に液を噴霧して洗浄するスプレー式クリーニング、基板上に洗浄液を滴下して高速回転させるスピンドル式クリーニング等が挙げられる。本発明においては、上記洗浄方法の内、目的に応じ適当なものが採用されるが、好ましくはディップ式クリーニングが用いられる。洗浄時間については、適当な時間洗浄されるが、好ましくは10秒～30分、より好ましくは30秒～15分である。時間が短すぎると洗浄効果が十分でなく、長すぎるとスループットが悪くなるだけで、洗浄効果は上がりず意味がない。洗浄は常温で行っても良いが、洗浄効果を向上させる目的で、加温して行う事もできる。また、洗浄の際には、物理力による洗浄方法と併用させても良

い。このような物理力による洗浄方法としては、たとえば、超音波洗浄、洗浄ブラシを用いた機械的洗浄などが挙げられる。

本発明において、表面処理組成物を調製する際に、錯化剤が金属汚染源となる場合がある。錯化剤は、通常の試薬では、数～数千ppm程度のFe等の金属不純物が含有している。これらは、初期には錯化剤と安定な錯体を形成して存在しているが、表面処理液として長時間使用しているうちに錯化剤が分解し、金属が遊離して基体表面に付着してしまうのである。そのため、使用される錯化剤はFe、Al、Znの内の少なくとも1つの金属元素の錯化剤中の含有量が5ppm以下であることが望ましく、特にFe含有量が5ppm以下、Al含有量が2ppm以下、Zn含有量が2ppm以下であることが望ましい。このような錯化剤を得るために、錯化剤がEDDHAの場合には、酸性またはアルカリ性溶液にEDDHAまたはその塩を溶解した後、不溶性不純物をろ過分離して取り除き、再び中和して、EDDHAの結晶を析出させ、該結晶を液と分離することによって精製する。

発明を実施するための最良の形態

次に実施例を用いて、本発明の具体的態様を説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例により何ら限定されるものではない。

実施例1～8（単独の錯化剤の使用）及び比較例1～3

アンモニア水（30重量%）、過酸化水素水（31重量%）及び水を0.25：1：5の容量比で混合し、得られた水性溶媒に金属付着防止剤として表-1に示す錯化剤を所定量添加せしめ、表面処理組成物を調製した。なお、錯化剤の添加量は該水性溶媒に対する重量%で示し、名称は前記の通称名で示した。また、比較例として、該水性溶媒に、特開平5-275405号公報に記載された錯化剤であるエチレンジアミンテトラキス（メチルホスホン酸）〔通称：EDTPO〕を添加したもの、特開平6-163495号公報に記載の錯化剤であるオキサリックビス（サリシリデンヒドラジド）を添加したもの、及び錯化剤を一切添加しないものも調製した。

こうして調製した表面処理液に、Al、Feを10ppbずつ、各々塩化物として添加した後、清浄なシリコンウェハ（p型、CZ、面方位（100））を10分間浸漬した。浸漬の間、表面処理液の液温は、加温して40～50℃に保持した。浸漬後のシリコンウェハは、超純水で10分間オーバーフローリンスした後、窒素ブローにより乾燥し、ウェハ表面に付着したAl、Feを定量した。シリコンウェハ上に付着したAl、Feはフッ酸0.1重量%と過酸化水素1重量%の混合液で回収し、フレイムレス原子吸光法により該金属量を測定し、基板表面濃度（atoms/cm²）に換算した。結果を表-1に示す。

表-1

	金属付着防止剤	添加量 (重量 %)	金属付着量 ($\times 10^{10}$ atoms/cm ²)	
			Al	Fe
実施例 1	EDDHA	0.01	28	<6
実施例 2	EDDHA	0.1	27	<6
実施例 3	カルマナイト	0.1	35	<6
実施例 4	スチルバゾ	0.1	80	<6
実施例 5	PV	0.1	84	<6
実施例 6	o,o'-ジヒドロキシジフェニル	0.1	89	<6
実施例 7	エリオクロムブラックT	0.1	110	<6
実施例 8	HBED	0.1	120	<6
比較例 1	なし	0	1800	200
比較例 2	EDTPO	0.1	330	<6
比較例 3	オキサリクヒス(サリチルヒトキシト)	0.1	1700	<6

実施例 9～23（（A群）と（B1群）の併用例）及び比較例 4～15

アンモニア水（30重量%）、過酸化水素水（31重量%）及び水を0.25：1：5の容量比で混合して、得られた混合溶液を主成分の水性溶媒とし、この水性溶媒に、金属付着防止剤として表-1に記載の本発明の特定の2種以上の各

種錯化剤を所定量添加し、本発明の表面処理組成物を調製した。なお、比較のため、該水性溶媒に、実施例で用いた錯化剤の内1種の錯化剤添加したもの、特開平3-219000に記載の錯化剤であるカテコール、タイロン、カテコール+クエン酸を添加したもの、特開平5-275405に記載の錯化剤であるEDTPO〔エチレンジアミンテトラキス（メチルホスホン酸）〕を添加したもの、特開平6-163495に記載の錯化剤であるオキサリックス（サリシリデンヒドラジド）を添加したもの、及び錯化剤を一切添加しないものも調製した。ただし、比較例4は比較例1の再掲載であり、比較例5は実施例1の再掲載であり、比較例6は実施例2の再掲載であり、比較例13は比較例3の再掲載である。

こうして調製した表面処理液に、Al及びFeを10ppbずつ、各々塩化物として添加した後、清浄なシリコンウェハ（p型、CZ、面方位（100））を10分間浸漬した。浸漬の間、表面処理液の液温は、加温して40～50℃に保持した。浸漬後のシリコンウェハは、超純水で10分間オーバーフローリンスした後、窒素ブローにより乾燥し、ウェハ表面に付着したAl及びFeを定量した。シリコンウェハ上に付着したAl及びFeはフッ酸0.1重量%と過酸化水素1重量%の混合液で回収し、フレイムレス原子吸光法により該金属量を測定し、基板表面濃度（atoms/cm²）に換算した。その結果を表-2に示す。

（以下余白）

表-2

実施例 番号		金属付着防止剤 (添加量／重量%)		金属付着量 ($\times 10^{10}$ atoms/cm ²)	
		A群	B 1 群	A l	F e
実 施 例	9	EDDHA (0. 01)	8ーキノリノール (0. 01)	<9	<6
	10	EDDHA (0. 01)	グ* リシ ン (0. 01)	<9	<6
	11	EDDHA (0. 01)	oーフェナントロリン (0. 01)	<9	<6
	12	カテコール (0. 01)	8ーキノリノール (0. 01)	<9	<6
	13	タイロン (0. 01)	8ーキノリノール (0. 01)	<9	<6
	14	タイロン (0. 01)	oーフェナントロリン (0. 01)	<9	<6
	15	タイロン (0. 01)	グ* リシ ン (0. 01)	<9	<6
	16	タイロン (0. 01)	イミノ2酢酸 (0. 01)	<9	<6
	17	タイロン (0. 01)	ニトリロ3酢酸 (0. 01)	<9	<6
	18	タイロン (0. 01)	EDTA (0. 01)	<9	<6
	19	タイロン (0. 01)	エチレンジ* アミン (0. 01)	40	<6
	20	タイロン (0. 01)	トリエタノールアミン (0. 01)	44	<6
	21	タイロン (0. 01)	オキサリッヒ* ス(サリシルテンヒト* ラジ* ト*) (0. 01)	<9	<6
22	タイロン (0. 01)	アジ* 化ナトリウム (0. 01)	44	<6	
23	タイロン (0. 01)	アセトニトリル (0. 01)	18	<6	

表-2 (つづき)

実施例 番号		金属付着防止剤 (添加量/重量%)	金属付着量 ($\times 10^{10}$ atoms/cm ²)	
			A l	F e
比較 例	4	なし	1800	200
	5	EDDHA (0.01)	28	<6
	6	EDDHA (0.1)	27	<6
	7	カテコール (0.01)	330	<6
	8	タイロン (0.01)	300	<6
	9	8-キノリノール (0.01)	1700	77
	10	8-キノリノール (0.1)	130	<6
	11	o-フェナントリソ (0.1)	1800	40
	12	EDTA (0.01)	1700	51
	13	EDTPO (0.1)	330	<6
	14	オキサリックヒス(チリルデソヒトラジト) (0.1)	1700	<6
	15	カテコール (0.01) + ケソ酸 (0.01)	300	<6

実施例24~28 ((A群) と (B2群) との併用) 及び比較例16

錯化剤を表-3のものに変えた他は実施例9と同様にした。結果を表-3に示す。

(以下余白)

- 27 -

表-3

実施例 番号		金属付着防止剤 (添加量／重量%)		金属付着量 (×10 ¹⁰ atoms/cm ²)	
		A群	B 2 群	A l	F e
実 施 例	24	EDDHA (0.01)	HF (0.01)	<9	<6
	25	EDDHA (0.01)	HCl (0.01)	<9	<6
	26	タイロン (0.01)	HF (0.01)	35	<6
	27	タイロン (0.01)	HCl (0.01)	35	<6
	28	タイロン (0.01)	ベンゾチオフェン	71	<6
比較16		HF (0.1)		1100	1000

実施例29～39（（A群）と（B3群）との併用）

錯化剤を表-4のものに変えた他は実施例9と同様にした。結果を表-4に示す。

(以下余白)

表-4

実施例 番号	金属付着防止剤 (添加量/重量%)		金属付着量 ($\times 10^{10}$ atoms/cm ²)	
	A群	B 3群	A l	F e
実 施 例	29	EDDHA (0.01) イソプロピルアルコール (0.01)	<9	<6
	30	EDDHA (0.01) リン酸 (0.01)	<9	<6
	31	タイロン (0.01) イソプロピルアルコール (0.01)	27	<6
	32	タイロン (0.01) カテコール (0.01)	27	<6
	33	タイロン (0.01) 1,4-ジオキサン (0.01)	27	<6
	34	タイロン (0.01) 硫酸カリウム (0.01)	27	<6
	35	タイロン (0.01) 亜硝酸カリウム (0.01)	18	<6
	36	タイロン (0.01) リン酸 (0.01)	25	<6
	37	タイロン (0.01) トリポリリン酸 (0.01)	70	<6
	38	タイロン (0.01) 過塩素酸 (0.01)	53	<6
	39	タイロン (0.01) 炭酸カリウム (0.01)	53	<6

実施例40～44 ((A群) と (B 4群) との併用) 及び比較例17

錯化剤を表-5のものに変えた他は実施例9と同様にした。結果を表-5に示す。

(以下余白)

表-5

実施例 番号		金属付着防止剤 (添加量／重量%)		金属付着量 ($\times 10^{10}$ atoms/cm ²)	
		A群	B 4群	A l	F e
実 施 例	40	EDDHA (0.01)	酢酸 (0.01)	<9	<6
	41	タイロン (0.01)	酢酸 (0.01)	<9	<6
	42	タイロン (0.01)	シュウ酸 (0.01)	27	<6
	43	タイロン (0.01)	マロン酸 (0.01)	27	<6
	44	タイロン (0.01)	シュウ酸 (0.05) + TMAH (0.05)	<9	<6
比較17	タイロン (0.01) + TMAH (0.01)		71	<6	

実施例45～49 ((A群) と (B 5群) との併用) 及び比較例18～19
錯化剤を表-6のものに変えた他は実施例9と同様にした。結果を表-6に示す。

表-6

実施例 番号		金属付着防止剤 (添加量／重量%)		金属付着量 (×10 ¹⁰ atoms/cm ²)	
		A群	B 5群	A l	F e
実 施 例	45	EDDHA (0. 01)	酒石酸 (0. 01)	<9	<6
	46	カテコール(0. 01)	酒石酸 (0. 01)	50	<6
	47	タイロン (0. 01)	酒石酸 (0. 01)	27	<6
	48	タイロン (0. 01)	サリチル酸 (0. 01)	18	<6
	49	タイロン (0. 01)	スルホサリチル酸 (0. 01)	27	<6
比 較	18	酒石酸 (0. 1)		910	190
	19	カテコール (0. 01) + グルコン酸 (0. 01)		270	<6

実施例50～51 ((A 2群) と (B 6群) との併用)

錯化剤を表-7のものに変えた他は実施例9と同様にした。結果を表-7に示す。

す。

表-7

実施例 番号	金属付着防止剤 (添加量/重量%)		金属付着量 ($\times 10^{10}$ atoms/cm ²)	
	A 2 群	B 6 群	A l	F e
50	EDDHA (0.01)	アセチルアセトン (0.01)	<9	<6
51	タイロン (0.01)	アセチルアセトン (0.01)	<9	<6

実施例52～57および比較例20～24

金属付着防止剤としてEDDHAを100ppm添加した系でアンモニア水(30重量%)、過酸化水素水(31重量%)及び水を容量比X:Y:Zに混合して、得られた混合溶液を主成分の水性溶媒とし、温度を40から50℃保つことで表面処理組成物とした。

こうして調整した表面処理液を一定時間放置したあと、Al、Feを1ppbずつ、各々塩化物として添加した後、清浄なシリコンウェハ(p型、CZ、面方位(100))を10分間浸漬した。浸漬したウェハは、超純水で10分間オーバーフローリンスした後、窒素ブローにより乾燥し、ウェハ表面に付着したAl、Feを定量した。シリコンウェハ上に付着したAl、Feはフッ酸0.1重量%と過酸化水素1重量%の混合液で回収し、フレイムレス原子吸光法により該金属量を測定し、基板表面濃度(atoms/cm²)に換算した。結果を表-8に示す。

(以下余白)

表-8

	容量比 ()内は重量%			放置 時間 (分)	金属付着量 ($\times 10^{10}$ atoms/cm ²)	
	NH ₄ OH	H ₂ O ₂	H ₂ O		A l	F e
	X	Y	Z			
実施例52	0.5(1.2)	1.0(2.5)	11	120	42	<6
実施例53	0.5(1.2)	0.1(0.25)	11.9	120	32	<6
実施例54	0.2(0.05)	1.0(2.7)	10	120	24	<6
実施例55	1.0(2.5)	1.0(2.6)	10	120	53	<6
実施例56	0.5(1.3)	1.0(2.7)	10	120	38	<6
実施例57	0.1(0.3)	0.2(0.5)	10	120	12	<6
比較例20	0.5(1.2)	2.0(5.0)	10	0	27	<6
比較例21	0.5(1.2)	2.0(5.0)	10	120	180	<6
比較例22	0.5(1.2)	2.0(5.0)	10	240	580	52
比較例23	0.5(1.2)	12(30)	0	120	850	70
比較例24	2.0(4.3)	2.0(4.4)	10	120	690	43

表-8に示したように、酸化剤濃度が3重量%以下であるときに長時間放置した後の基板表面への金属付着防止効果が維持されることが分かる。

実施例58

さらに実施例57と温度以外の条件は同一で保持温度を70℃に変化させた場合、2時間放置後の基板への金属付着量はAl=18、Fe<6 atoms/cm²であり、金属付着防止能が維持されていた。

実施例59～60および比較例25～26

金属付着防止剤としてタイロンを1000ppm添加した系でアンモニア水(30重量%)、過酸化水素水(31重量%)及び水を容量比X:Y:Zに混合して、得られた混合溶液を主成分の水性溶媒とし、温度を40から50℃保つことで表面処理組成物とした。

こうして調整した表面処理液を一定時間放置したあと、Al、Feを1ppbずつ、各々塩化物として添加した後、清浄なシリコンウェハ（p型、CZ、面方位（100））を10分間浸漬した。浸漬したウェハは、超純水で10分間オーバーフローリンスした後、窒素ブローにより乾燥し、ウェハ表面に付着したAl、Feを定量した。シリコンウェハ上に付着したAl、Feはフッ酸0.1重量%と過酸化水素1重量%の混合液で回収し、フレイムレス原子吸光法により該金属量を測定し、基板表面濃度（atoms/cm²）に換算した。結果を表-9に示す。

表-9

	容量比（）内は重量%			放置 時間 (分)	金属付着量 ($\times 10^{10}$ atoms/cm ²)	
	NH ₄ OH	H ₂ O ₂	H ₂ O		Al	Fe
	X	Y	Z			
実施例59	0.2(0.05)	1.0(2.7)	10	0	70	<6
実施例60	0.2(0.05)	1.0(2.7)	10	120	80	<6
比較例25	0.5(1.2)	2.0(5.0)	10	0	84	<6
比較例26	0.5(1.2)	2.0(5.0)	10	120	520	<6

表-9に示したように、有機錯化剤がEDDHAからタイロンに変更されても、酸化剤濃度が3重量%以下であるときには、長時間放置した後でさえも、基板表面への金属付着防止効果が維持されることが分かる。

実施例61～62および比較例27～28

金属付着防止剤としてEDDHAを10ppm、o-フェナントロリンを10ppm添加した系でアンモニア水（30重量%）、過酸化水素水（31重量%）及び水を容量比X：Y：Zに混合して、得られた混合溶液を主成分の水性溶媒とし、温度を40から50℃保つことで表面処理組成物とした。

こうして調整した表面処理液を一定時間放置したあと、Al、Feを1ppbずつ、各々塩化物として添加した後、清浄なシリコンウェハ（p型、CZ、面方位（100））を10分間浸漬した。浸漬したウェハは、超純水で10分間オー

パーフローリンスした後、窒素ブローにより乾燥し、ウェハ表面に付着したAl、Feを定量した。シリコンウェハ上に付着したAl、Feはフッ酸0.1重量%と過酸化水素1重量%の混合液で回収し、フレイムレス原子吸光法により該金属量を測定し、基板表面濃度 (atoms/cm²) に換算した。結果を表-10に示す。

表-10

	容量比 ()内は重量%			放置 時間 (分)	金属付着量 ($\times 10^{10}$ atoms/cm ²)	
	NH ₄ OH	H ₂ O ₂	H ₂ O		Al	Fe
	X	Y	Z			
実施例61	0.2(0.05)	1.0(2.7)	10	0	<9	<6
実施例62	0.2(0.05)	1.0(2.7)	10	120	<9	<6
比較例27	0.5(1.2)	2.0(5.0)	10	0	<9	<6
比較例28	0.5(1.2)	2.0(5.0)	10	120	220	<6

実施例63～64及び比較例29

アンモニア水(30重量%)、過酸化水素水(31重量%)及び水を1:1:10に混合して、得られた混合溶液を主成分の水性溶媒とし、この水性溶媒に、金属付着防止剤として本発明の表-11に記載の錯化剤を所定量添加せしめ、本発明の表面処理組成物を調整した。なお、比較のため、該水性溶媒に錯化剤を一切添加しないものも調整した。

こうして調整した表面処理液に、表面を金属で汚染されたシリコンウェハ(p型、CZ、面方位(100))を10分間浸漬し、金属汚染を洗浄した。浸漬の間、表面処理液の液温は、加温して40～50℃に保持した。浸漬後のシリコンウェハは、超純水で10分間オーバーフローリンスした後、窒素ブローにより乾燥し、ウェハ表面上の金属を定量した。シリコンウェハ表面上の金属はフッ酸0.1重量%と過酸化水素1重量%の混合液で回収し、フレイムレス原子吸光法により該金属量を測定し、基板表面濃度 (atoms/cm²) に換算した。結果を表-11に示す。

表- 1 1

実施例 番号	金属付着防止剤 (添加量/重量%)		金属付着量 ($\times 10^{10}$ atoms/cm ²)		
	A群	B群	A l	F e	C a
洗浄前	—		3500	1100	350
実施例63	EDDHA (0.01)	o-フェナントリン(0.005)	<9	<6	<4
実施例64	EDDHA (0.01)	酢酸(0.05)	<9	<6	<4
比較例29	なし		790	990	120

表- 1 1 に示したように、本発明の表面処理液を用いて基板を処理すると、液から基板表面への金属付着が防止されるばかりか、基板表面が金属で汚染されている場合には、金属汚染を除去する事もできる。

実施例 6 5 及び比較例 3 0 ～ 3 2

アンモニア水 (3 0 重量%)、過酸化水素水 (3 1 重量%) 及び水を 1 : 1 : 1 0 の容量比で混合し、得られた水性溶媒に、金属付着防止剤として、表- 1 2 に記載の錯化剤を所定量添加し、本発明の表面処理組成物を調整した。なお、錯化剤の添加量は該水性溶媒に対する重量比 (p p m) で示した。また、比較のために、該水性溶媒に錯化剤を一切添加しないものも調整した。表面処理組成物の全容量は 2 . 8 リットルであり、容量 6 リットルの蓋のない石英槽に入れた。液の温度は、加温して 4 0 ～ 5 0 ℃ に保持した。

こうして調整した表面処理液を、4 0 ～ 5 0 ℃ に保持したまま表- 1 2 に示す一定時間放置した。放置の際、蒸発したアンモニア分は表- 1 2 に記載の錯化剤を所定量添加したアンモニア水 (3 0 重量%) を用いて補充した。この場合の錯化剤の添加量は該アンモニア水溶液に対する重量比 (p p m) で示した。補充したアンモニア水溶液の量は一時間あたり 7 6 ml であった。一定時間放置後、A l、F e を 1 p p b ずつ添加し、清浄なシリコンウェハ (p 型、C Z、面方位 (1 0 0)) を 1 0 分間浸漬した。浸漬後のウェハは、超純水で 1 0 分間オーバーフローリンスした後、窒素ブローにより乾燥し、ウェハ表面に付着した A l、F e を

定量した。シリコンウェハ上に付着したAl、Feはフッ酸0.1重量%と過酸化水素1重量%の混合液で回収し、フレイムレス原子吸光法により該金属量を測定し、基板表面濃度 (atoms/cm²) に換算した。結果を表-12に示す。なお、比較のために、表面処理液を放置しない場合の実験結果 (錯化剤無添加の場合：比較例30、錯化剤添加の場合：比較例31) と、4時間放置の際に錯化剤を一切添加していない無添加アンモニア水でアンモニア蒸発分を補った場合 (比較例32) の結果も表-12に示す。

表-12

	錯化剤（添加量／ p p m）		放置 時間 （時間）	金属付着量 （×10 ¹⁰ atoms/cm ² ）	
	初期の表面処 理組成物中	補充したアン モニア水中		A l	F e
実施例 6 5	EDDHA (100)	EDDHA (1200)	4	18	<6
比較例 3 0	なし	補充なし	0	340	75
比較例 3 1	EDDHA (100)	補充なし	0	18	<6
比較例 3 2	EDDHA (100)	無添加アンモ ニア水補充	4	310	250

表-12に示したように、EDDHAを1200ppm添加したアンモニア水でアンモニア蒸発分を補充した場合には、表面処理液を長時間放置した後でも、基板表面への金属付着防止効果が維持される。

実施例66～67及び比較例33～34

アンモニア水 (30重量%)、過酸化水素水 (31重量%) 及び水を1:1:10の容量比で混合し、得られた水性溶媒に、金属付着防止剤として、表-13に記載の2種の錯化剤を所定量添加し、本発明の表面処理組成物を調整した。この液を40～50℃に保持して、4時間放置した後、実施例65と同じ方法で、基板表面への金属付着性を評価した。放置の際、蒸発したアンモニア分は表-13に記載の錯化剤2種類を所定量添加したアンモニア水 (30重量%) を用いて補充した。なお、比較のために、錯化剤を一切添加していない無添加アンモニア

水でアンモニア蒸発分を補った場合の結果も表-13に示した。この他の実験条件は全て実施例65と同じである。

表-13

	錯化剤（添加量／ p p m）		放置 時間 （時間）	金属付着量 （×10 ¹⁰ atoms/cm ² ）	
	初期の表面処 理組成物中	補充したアン モニア水中		A l	F e
実施例 6 6	EDDHA (20) o-フェナントリン (10)	EDDHA (240) o-フェナントリン (120)	4	<9	<6
実施例 6 7	EDDHA (20) 酢酸 (10)	EDDHA (240) 酢酸 (120)	4	<9	<6
比較例 3 3	EDDHA (20) o-フェナントリン (10)	無添加アンモ ニア水補充	4	310	230
比較例 3 4	EDDHA (20) 酢酸 (10)	無添加アンモ ニア水補充	4	380	180

実施例68～71及び比較例35～37

アンモニア水（30重量%）、過酸化水素水（31重量%）及び水を1：2：100の容量比で混合し、得られた水性溶媒に、金属付着防止・除去剤として、表-14に記載の2種の錯化剤を所定量添加し、本発明の表面処理組成物を調整した。この液を35～45℃に保持して、4時間または8時間放置した後、実施例65と同じ方法で、基板表面への金属付着性を評価した。放置の際、蒸発したアンモニア分は表-14に記載の錯化剤2種類を所定量添加したアンモニア水（30重量%）を用いて補充した。補充したアンモニア水溶液の量は一時間あたり17mlであった。なお、比較のために、錯化剤を一切添加していない無添加アンモニア水でアンモニア蒸発分を補った場合の実験結果も表-14に示した。この他の実験条件は全て実施例65と同じである。

表-14

	錯化剤（添加量／ p p m）		放置 時間 （時間）	金属付着量 （×10 ¹⁰ atoms/cm ² ）	
	初期の表面処 理組成物中	補充したアン モニア水中		A l	F e
実施例 6 8	EDDHA (2) o-フェナントリン (1)	EDDHA (200) o-フェナントリン (100)	4	<9	<6
実施例 6 9	EDDHA (2) o-フェナントリン (1)	EDDHA (200) o-フェナントリン (100)	8	<9	<6
実施例 7 0	EDDHA (2) 酢酸 (1)	EDDHA (200) 酢酸 (100)	4	<9	<6
実施例 7 1	タイロン (50) o-フェナントリン (5)	タイロン (5000) o-フェナントリン (500)	4	<9	<6
比較例 3 5	EDDHA (2) o-フェナントリン (1)	無添加アンモ ニア水補充	4	76	18
比較例 3 6	EDDHA (2) 酢酸 (1)	無添加アンモ ニア水補充	4	90	25
比較例 3 7	タイロン (50) o-フェナントリン (5)	無添加アンモ ニア水補充	4	120	45

実施例 7 2 及び比較例 3 8

アンモニア水 (30 重量%)、過酸化水素水 (31 重量%) 及び水を 1 : 2 : 100 の容量比で混合し、得られた水性溶媒に、金属付着防止・除去剤として、表-15に記載の2種の錯化剤を所定量添加し、本発明の表面処理組成物を調整

した。この液を60～70℃に保持して、4時間放置した後、実施例63と同じ方法で、基板表面への金属付着性を評価した。放置の際、蒸発したアンモニア分は表-15に記載の錯化剤2種類を所定量添加したアンモニア水(30重量%)を用いて補充した。補充したアンモニア水溶液の量は一時間あたり32mlであった。なお、比較のために、錯化剤を一切添加していない無添加アンモニア水でアンモニア蒸発分を補った場合の実験結果も表-15に示した。この他の実験条件は全て実施例65と同じである。

表-15

	錯化剤（添加量／ p p m）		放置 時間 （時間）	金属付着量 （×10 ¹⁰ atoms/cm ² ）	
	初期の表面処 理組成物中	補充したアン モニア水中		A l	F e
実施例 7 2	EDDHA (2) o-フェナントリン (1)	EDDHA (200) o-フェナントリン (100)	4	<9	<6
比較例 3 8	EDDHA (2) o-フェナントリン (1)	無添加アンモ ニア水補充	4	180	92

実施例73及び比較例39～40

市販のEDDHA(米国、SIGMA CHEMICAL COMPANY 社製、CATALOG #: E4135、Lot No. 85H5041)に対し、7重量%の硝酸水溶液をEDDHA 1gにつき10ml加え、EDDHAを溶解した。このEDDHA硝酸水溶液を開口径0.1μmのテフロンフィルター(PTFE製)でろ過する事により、不溶性の不純物をろ過によって分離した。得られたろ液に6重量%のアンモニア水溶液を溶液のpHが8になるまで添加し、EDDHAの結晶を析出させた。これを、開口径5μmのフィルターでろ過する事により、EDDHAの結晶を得た。さらに、得られた結晶をフィルター上で純水により洗浄した。

上記の操作を8回繰り返した後、精製されたEDDHAの結晶を乾燥機中で乾

燥させて本発明の高純度EDDHAを得た。

EDDHA中の金属不純物量は以下に示す方法で湿式分解した後、分析した。
洗淨した石英フラスコにEDDHA 1 gをサンプリングした後、硫酸5 mlを添加し、加熱炭化後、硝酸及び過酸化水素水を添加して、加熱しながら酸化分解した。さらに加熱して硫酸以外を蒸発させた後、純水で50 mlにメスアップした。この様にして、サンプルを湿式分解した後、金属不純物量をICP-AES法及び原子吸光法で分析した。

表-16に上記操作によって得られた高純度EDDHAの分析値を示す。また、比較のために未精製のEDDHA（米国、SIGMA CHEMICAL COMPANY 社製、Lot No. 85H5041：比較例39、Lot No. 117F50221：比較例40）の分析値も表-16に示した。

表-16

元素	単位	高純度品 実施例73	従来品（未精製品）	
			比較例39	比較例40
Al	ppm	<5	11	6
Cr	ppm	<1	50	4.5
Cu	ppm	<1	4	4
Fe	ppm	<1	950	210
Mn	ppm	<0.25	60	4
Na	ppm	<0.5	1500	120
Ni	ppm	<2.5	80	4
Zn	ppm	<1	7.5	19

表-16に示したように従来市販のEDDHA中には各々数～数千ppm程度の金属不純物が含有されているが、本発明の精製法により、これを5ppm以下に低減する事が可能である。

実施例74

市販のEDDHA（米国、SIGMA CHEMICAL COMPANY 社製、CATALOG #: E4135、

Lot No.117F50221：比較例40) に対し、3重量%のアンモニア水溶液をEDDHA 1gにつき10ml加え、EDDHAを溶解した。このEDDHA硝酸水溶液を開口径0.1 μ mのテフロンフィルター(PTFE製)でろ過する事により、不溶性の不純物をろ過によって分離した。得られたろ液に23重量%の硝酸水溶液を溶液のpHが6になるまで添加し、EDDHAの結晶を析出させた。これを、開口径5 μ mのテフロンフィルター(PTFE製)でろ過する事により、EDDHAの結晶を得た。さらに、得られた結晶をフィルター上で純水により洗浄した。

上記の操作を7回繰り返した後、精製されたEDDHAの結晶を乾燥機中で乾燥させて本発明の高純度EDDHAを得た。得られた高純度EDDHAを実施例73と同様の方法で分析した結果を表-17に示す。

表-17

元素	単位	高純度品 実施例74
Al	ppm	<5
Cr	ppm	<1
Cu	ppm	<1
Fe	ppm	<1
Mn	ppm	<0.25
Na	ppm	<0.5
Ni	ppm	<2.5
Zn	ppm	<1

実施例75

実施例74により得られた高純度EDDHAを高純度アンモニア水溶液(30重量%)に240ppm添加して溶解し、本発明のEDDHA添加アンモニア水溶液を得た。得られたEDDHA添加アンモニア水溶液の金属不純物分析結果を表-18に示す。

表-18

元素	単位	実施例75
Al	ppb	<1
Cr	ppb	<0.5
Cu	ppb	<0.5
Fe	ppb	<0.5
Mn	ppb	<0.5
Na	ppb	<0.5
Ni	ppb	<0.5
Zn	ppb	<0.5

表-18に示されるように、本発明の高純度EDDHAを用いる事により、金属元素の含有量を各1ppb以下に低減する事が可能である（EDDHA添加量240ppmの場合）。

実施例76～77及び比較例41～44

アンモニア水（30重量%）、過酸化水素水（31重量%）及び水を1：1：10の容量比で混合し、得られた水性溶媒に、金属付着防止剤として、表-19に示す様にEDDHAを所定量添加し、本発明の表面処理組成物を調整した。EDDHAには実施例71で得られた高純度EDDHAを用いた。なお、比較のために従来市販のEDDHA（米国、SIGMA CHEMICAL COMPANY 社製、CATALOG #：E4135、Lot No.117F50221：比較例40のもの）をそのまま用いたものも調整した。なお、EDDHAの添加量は該水性溶媒に対する重量比（ppm）で示した。また、比較のために、該水性溶媒にEDDHAを添加しないものも調整した。表面処理組成物の全容量は2.8リットルであり、容量6リットルの蓋のない石英槽に入れた。液の温度は、加温して55～65℃に保持した。

こうして調整した表面処理液を、55～65℃に保持したまま一定時間放置した。一定時間放置後、Al、Feを1ppbずつ添加し、清浄なシリコンウェハ（p型、CZ、面方位（100））を10分間浸漬した。浸漬後のウェハは、超

純水で10分間オーバーフローリンスした後、窒素ブローにより乾燥し、ウェハ表面に付着したAl、Feを定量した。シリコンウェハ上に付着したAl、Feはフッ酸0.1重量%と過酸化水素1重量%の混合液で回収し、フレイムレス原子吸光法により該金属量を測定し、基板表面濃度 (atoms/cm²) に換算した。結果を表-19に示す。なお、比較のために、表面処理液を放置しない場合の実験結果も表-19に示した。

表-19

	錯化剤 (添加量 / ppm)	放置 時間 (時間)	金属付着量 ($\times 10^{10}$ atoms/cm ²)	
			Al	Fe
実施例76	高純度EDDHA (100)	0	25	<6
実施例77	高純度EDDHA (100)	2	50	<6
比較例41	従来EDDHA (100)	0	25	<6
比較例42	従来EDDHA (100)	2	380	450
比較例43	なし	0	340	85
比較例44	なし	2	350	80

表-19に示したように、高純度EDDHAを用いた場合には、表面処理液を60℃程度で長時間放置した後でも、基板表面への金属付着防止効果が維持される。一方、従来のEDDHAを用いた場合、添加直後は効果があるものの、長時間使用すると付着防止効果が低下する。特に、Feの付着量は錯化剤無添加の場合より、多くなっている。これは、従来のEDDHA中に含まれていた多量のFeが、EDDHAの分解によってEDDHAから離れて、基板表面に付着したためと推測される。

実施例78～80及び比較例45～46

アンモニア水 (30重量%)、過酸化水素水 (31重量%) 及び水を1:1:10の容量比で混合し、得られた水性溶媒に、金属付着防止剤として、表-20

- 43 -

に記載の２種の錯化剤を所定量添加し、本発明の表面処理組成物を調整した。EDDHAには実施例７３で得られた高純度EDDHAを用いた。なお、比較のために従来のEDDHA（米国、SIGMA CHEMICAL COMPANY 社製、CATALOG #: E4135、Lot No. 117F50221：比較例４０のもの）を用いたものも調整した。酢酸及び α -フェナントリン中の金属元素量は各１ppm以下であった。この液を５５～６５℃に保持して、一定時間放置した後、実施例７３と同じ方法で、基板表面への金属付着性を評価した。この他の実験条件は全て実施例７６と同じである。実験結果を表－２０に示した。

表－２０

	錯化剤（添加量／ppm）	放置 時間 （時間）	金属付着量 （ $\times 10^{10}$ atoms/cm ² ）	
			Al	Fe
実施例７８	高純度EDDHA（２０） 酢酸（１００）	０	<9	<6
実施例７９	高純度EDDHA（２０） 酢酸（１００）	２	32	<6
実施例８０	高純度EDDHA（２０） α -フェナントリン（１０）	２	40	<6
比較例４５	従来EDDHA（２０） 酢酸（１００）	０	<9	<6
比較例４６	従来EDDHA（２０） 酢酸（１００）	２	329	227

産業上の利用の可能性

本発明の表面処理組成物は、金属付着防止剤として特定の錯化剤を含有する事により、表面処理組成物から基体表面へのAl、Fe等の金属不純物汚染を防止し、安定的に極めて清浄な基体表面を達成する事ができる。

特に、〔アンモニア＋過酸化水素＋水〕洗浄等に代表される半導体基板のアル

カリ洗浄に本発明を適用すると、該洗浄法の問題点であった基板への金属不純物付着の問題が改善され、これにより該洗浄によって、パーティクル、有機物汚染と共に、金属汚染のない高洗浄な基板表面が達成される。このため、従来、該洗浄の後に用いられてきた、[塩酸+過酸化水素+水] 洗浄等の酸洗浄が省略でき、洗浄コスト、及び排気設備等のクリーンルームのコストの大幅な低減が可能となるため、半導体集積回路の工業生産上利するところ大である。

請求の範囲

1. 表面処理組成物を用いて基体の表面を処理する方法において、該表面処理組成物が液媒体中に金属付着防止剤として錯化剤を含有する組成物であり、該錯化剤が、下記（A群）から選ばれた少なくとも1種、及び下記（B1群）～（B6群）のいずれかの群のうちから選ばれた少なくとも1種の錯化剤からなるもの。

（A群）分子構造中に芳香族炭化水素環を有し、且つ該環を構成する炭素原子に直接結合したOH基及び／又はO⁻基を1つ以上有する錯化剤。

（B1群）分子構造中にドナー原子である窒素原子を1つ以上有する錯化剤。

（B2群）分子構造中にドナー原子であるハロゲン原子、硫黄原子若しくは炭素原子から選ばれる少なくとも1種の原子を1つ以上有する錯化剤。

（B3群）分子構造中にドナー原子である酸素原子を1つ以上有するが、カルボニル基及びカルボキシ基を有さず、且つドナー原子である窒素原子、ハロゲン原子、硫黄原子及び炭素原子のいずれをも有しない錯化剤。

（B4群）分子構造中にカルボキシ基を1つ以上有するが、ドナー原子である窒素原子、ハロゲン原子、硫黄原子及び炭素原子を有さず、且つカルボニル基及び水酸基を有しないカルボン酸系錯化剤。

（B5群）分子構造中に4つ以下の水酸基を有するが、ドナー原子である窒素原子、ハロゲン原子、硫黄原子及び炭素原子並びにカルボニル基を含有しないヒドロキシモノ又はジカルボン酸系錯化剤。

（B6群）分子構造中にカルボニル基を1つ以上有する錯化剤。

2. 前記（B1群）においてドナー原子である窒素原子を1つ以上有する錯化剤が、アミノ基、イミノ基、ニトリロ基（第3窒素原子）、チオシアネート基、ヒドロキシアミノ基、ヒドロキシイミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ヒドラゾ基、アゾ基、アゾキシ基、ジアゾニウム基及びアジド基から選ばれる少なくとも1種の配位基を有する事を特徴とする請求項1の方法。

3. 前記（B1群）の錯化剤がイミノカルボン酸基又は複素環式多環アミノ基を有することを特徴とする請求項1の方法。

4. 前記（B2群）において、ドナー原子であるハロゲン原子を有する錯化剤がフッ化水素酸、塩酸、臭化水素若しくはヨウ化水素またはそれらの塩である事を

特徴とする請求項1に記載の方法。

5. 前記(B2群)において、ドナー原子である硫黄原子を有する錯化剤が、式 HS^- 、 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 RS^- 、 R-COS^- 、 R-CSS^- 、若しくは CS_3^{2-} で示される基の少なくとも1種の配位基を有するか、又は RSH 、 $\text{R}'_2\text{S}$ 、若しくは $\text{R}_2\text{C}=\text{S}$ で示されるチオール、スルフィド若しくはチオカルボニル化合物から選ばれる事の特徴とする請求項1に記載の方法。(但し、前記式中、Rはアルキル基を表し、R'はアルキル基又はアルケニル基を表し、更に互いに連結して硫黄原子を含む環を形成していても良い)。

6. 前記(B2群)において、ドナー原子である炭素原子を有する錯化剤が、式 NC^- 、 RNC 若しくは RCC^- で示される基の少なくとも1種の配位基を有する事の特徴とする請求項1に記載の方法。(但し、式中Rはアルキル基を表す)。

7. 前記(B3群)の錯化剤が、水酸基、ホスホン酸基、スルホン酸基、及びエーテル基から選ばれる少なくとも1種の配位基を有する事の特徴とする請求項1に記載の方法。

8. 前記(B3群)の錯化剤が、オキソ酸またはその塩若しくはエステルであることを特徴とする請求項1に記載の方法。

9. オキソ酸が、硫酸、リン酸、縮合リン酸、ホウ酸、ケイ酸、炭酸、硝酸、亜硝酸、過塩素酸、塩素酸、亜塩素酸または次亜塩素酸である事の特徴とする請求項8の方法。

9. 前記(B4群)の錯化剤は炭素数2～3の飽和脂肪族モノ若しくはジカルボン酸又はその塩から選ばれる事の特徴とする請求項1に記載の方法。

10. 前記(B5群)の錯化剤は分子構造中に1又は2個の水酸基を有するヒドロキシモノ又はジカルボン酸である事の特徴とする請求項1に記載の方法。

11. 前記(B6群)の錯化剤は、分子構造中にドナー原子である窒素原子、ハロゲン原子、硫黄原子及び炭素原子のいずれの原子をも含有しない事の特徴とする請求項1に記載の方法。

12. 前記(B6群)の錯化剤は分子構造中に2個のカルボニル基を有することを特徴とする請求項1に記載の方法。

13. 前記(A群)の錯化剤は分子構造中にOH基及び／又は O^- 基を少なくとも

- 47 -

2個有することを特徴とする請求項1に記載の方法。

14. 金属付着防止剤の含有量が 10^{-7} ～2重量%である事を特徴とする請求項1に記載の方法。

15. 金属付着防止剤の含有量が 10^{-6} ～0.5重量%である事を特徴とする請求項14に記載の方法。

16. 液媒体がアルカリ性水溶液である事を特徴とする請求項1に記載の方法。

17. 請求項16に記載の方法において、アルカリ性水溶液がアンモニア及び過酸化水素を含有して成る方法。

18. 液媒体中に金属付着防止剤として錯化剤を含有する表面処理組成物であって、該錯化剤が、下記(A群)から選ばれた少なくとも1種、及び下記(B1群)～(B6群)のいずれかの群のうちから選ばれた少なくとも1種の錯化剤からなる表面処理組成物。

(A群) 分子構造中に芳香族炭化水素環を有し、且つ該環を構成する炭素原子に直接結合したOH基及び／又はO⁻基を1つ以上有する錯化剤。

(B1群) 分子構造中にドナー原子である窒素原子を1つ以上有する錯化剤。

(B2群) 分子構造中にドナー原子であるハロゲン原子、硫黄原子若しくは炭素原子から選ばれる少なくとも1種の原子を1つ以上有する錯化剤。

(B3群) 分子構造中にドナー原子である酸素原子を1つ以上有するが、カルボニル基及びカルボキシ基を有さず、且つドナー原子である窒素原子、ハロゲン原子、硫黄原子及び炭素原子のいずれをも有しない錯化剤。

(B4群) 分子構造中にカルボキシ基を1つ以上有するが、ドナー原子である窒素原子、ハロゲン原子、硫黄原子及び炭素原子を有さず、且つカルボニル基及び水酸基を有しないカルボン酸系錯化剤。

(B5群) 分子構造中に4つ以下の水酸基を有するが、ドナー原子である窒素原子、ハロゲン原子、硫黄原子及び炭素原子並びにカルボニル基を含有しないヒドロキシモノ又はジカルボン酸系錯化剤。

(B6群) 分子構造中にカルボニル基を1つ以上有する錯化剤。

19. 表面処理組成物を用いて基体の表面を処理する方法において、該表面処理組成物の液媒体中に金属付着防止剤として、エチレンジアミンジオルトヒドロキ

シフェニル酢酸、2-ヒドロキシ-1-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニルアゾ)-4-ナフタレンスルホン酸、4, 4'-ビス(3, 4-ジヒドロキシフェニルアゾ)-2, 2'-スチルベンジスルホン酸二アンモニウム、ピロカテコールバイオレット、o, o'-ジヒドロキシアゾベンゼン、1' 2'-ジヒドロキシ-5-ニトロ-1, 2'-アゾナフタレン-4-スルホン酸、N, N'-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N, N'-二酢酸から選ばれる少なくとも1種の錯化剤を含有する方法。

20. 請求項19に記載の方法において、金属付着防止剤がエチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸であることを特徴とする表面処理方法。

21. 請求項19に記載の表面処理方法において、金属付着防止剤の含有量が 10^{-7} ~2重量%であることを特徴とする表面処理方法。

22. 請求項19に記載の表面処理方法において、液媒体がアルカリ性水溶液であることを特徴とする表面処理方法。

23. 請求項22に記載の方法において、アルカリ性水溶液がアンモニア及び過酸化水素を含有して成ることを特徴とする表面処理方法。

24. 液媒体中に金属付着防止剤として、エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸、2-ヒドロキシ-1-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニルアゾ)-4-ナフタレンスルホン酸、4, 4'-ビス(3, 4-ジヒドロキシフェニルアゾ)-2, 2'-スチルベンジスルホン酸二アンモニウム、ピロカテコールバイオレット、o, o'-ジヒドロキシアゾベンゼン、1' 2'-ジヒドロキシ-5-ニトロ-1, 2'-アゾナフタレン-4-スルホン酸、N, N'-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N, N'-二酢酸から選ばれる少なくとも1種の錯化剤を含有する表面処理組成物。

25. 請求項24に記載の組成物において、金属付着防止剤がエチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸であることを特徴とする表面処理組成物。

26. 表面処理組成物を用いて基体の表面を処理する方法において、該表面処理組成物が液媒体中に芳香族炭化水素基に直接結合したOH基を有する有機錯化剤および酸化剤を含有する組成物であって、酸化剤の濃度が1重量ppm以上、3重量%以下であることを特徴とする表面処理方法。

27. 請求項26に記載の方法において、有機錯化剤が1分子中に芳香族炭化水素基に直接結合したOH基を2個以上有する錯化剤であることを特徴とする表面処理方法。

28. 請求項26に記載の方法において、液媒体中に2種以上の錯化剤を含有し、該錯化剤のうち少なくとも1種は分子中に芳香族炭化水素基に直接結合したOH基を有さない錯化剤であることを特徴とする表面処理方法。

29. 請求項28に記載の方法において、芳香族炭化水素基に直接結合したOH基を有さない錯化剤が前記(B1群)～(B6群)のいずれかの群の中から選ばれた錯化剤であることを特徴とする表面処理方法。

30. 請求項26に記載の方法において、酸化剤が100重量ppm以上、3重量%以下の過酸化水素であることを特徴とする表面処理方法。

31. 請求項26の方法において、液媒体が3重量%以下のアンモニアを含有することを特徴とする表面処理方法。

32. 液媒体中に芳香族炭化水素基に直接結合したOH基を有する有機錯化剤および酸化剤を含有する表面処理組成物において、酸化剤の濃度が1重量ppm以上、3重量%以下であることを特徴とする表面処理組成物。

33. 液媒体中に、アンモニア、水、及び金属付着防止剤として分子構造中に環状骨格を有し、且つ該環を構成する炭素原子に結合したOH基及び/またはO⁻基を1つ以上有する有機錯化剤を含有するアルカリ性表面処理組成物を用いて基体の表面処理を行う際に、蒸発したアンモニア分を当該有機錯化剤を含有するアンモニア水溶液で補う表面処理方法。

34. 請求項33に記載の方法において、液媒体中のアンモニア濃度が0.1～35重量%、有機錯化剤濃度が 10^{-7} ～2重量%であることを特徴とする表面処理方法。

35. 請求項33に記載の方法において、液媒体中に更に過酸化水素が含有していることを特徴とする表面処理方法。

36. 請求項35に記載の方法において、過酸化水素の濃度が100重量ppm以上3重量%以下であることを特徴とする表面処理方法。

37. 請求項33に記載の方法において、有機錯化剤が分子構造中に環状骨格を

有し、且つ該環を構成する炭素原子に結合したOH基及び／またはO⁻基を少なくとも2個有することを特徴とする表面処理方法。

38. 請求項33に記載の方法において、補充するアンモニア水溶液がアンモニア濃度が0.1～35重量%、有機錯化剤濃度が 10^{-7} ～5重量%、金属不純物濃度が各金属あたり 10^{-4} 重量%以下であることを特徴とする表面処理方法。

39. 請求項33に記載の方法において、有機錯化剤としてさらに上記(B1群)～(B6群)からなる群の中から選ばれた有機錯化剤を含有することを特徴とする表面処理方法。

40. 表面処理組成物を用いて基体の表面を処理する方法において、該表面処理組成物が液媒体中に金属付着防止剤としてFe、Al、Znの内の少なくとも1つの金属元素の含有量が5ppm以下である高純度エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸またはそのアンモニウム塩を添加して得られる組成物であることを特徴とする表面処理方法。

41. 請求項40に記載の方法において、高純度エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸またはそのアンモニウム塩中のFe含有量が5ppm以下、Al含有量が2ppm以下、Zn含有量が2ppm以下であることを特徴とする表面処理方法。

42. Fe、Al、Znの内の少なくとも1つの金属元素の含有量が5ppm以下である高純度エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸またはそのアンモニウム塩。

43. 請求項42に記載の高純度エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸またはそのアンモニウム塩を含有する表面処理組成物。

44. 請求項43に記載の表面処理組成物であって、エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸が 10^{-7} ～5重量%、アンモニアが0.1～35重量%含有し、かつFe、Al、Znの内の少なくとも1つの金属元素の含有量が5ppb以下であることを特徴とする組成物。

45. 酸性またはアルカリ性溶液にエチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸またはその塩を溶解した後、不溶性不純物をろ過分離して取り除き、再び中和して、エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸の結晶を析出させ、

該結晶を液と分離して得る事を特徴とする高純度エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸またはそのアンモニウム塩の精製方法。

46. 請求項45に記載の方法において、不溶性不純物のろ過分離が、開口径0.5 μm 以下のフィルターによって行われることを特徴とする精製方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/02077

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C11D7/04, 7/26, H01L21/304, C23F1/32, B21B45/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C11D7/04, 7/26, H01L21/304, C23F1/32, B21B45/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-163495, A (Toshiba Corp.), June 10, 1994 (10. 06. 94), Refer to claim and example (Family: none)	1-2, 13-18, 33-41
Y		3-12, 19-32
X	JP, 64-20295, A (The Proctor and Gamble Co.), January 24, 1989 (24. 01. 89) Refer to claim	1-13, 18
Y	& EP, 286167, A1 & AU, 8814193, A & FI, 91539, B & DK, 8801858, A & US, 5202050, A & CA, 1332217, A	14-17, 19-32
Y	JP, 6-216098, A (NTT Electronics Technology K.K.), August 5, 1994 (05. 08. 94), Refer to claim (Family: none)	1 - 41
Y	JP, 5-275405, A (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), October 22, 1993 (22. 10. 93),	1 - 41

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

October 21, 1996 (21. 10. 96)

Date of mailing of the international search report

October 29, 1996 (29. 10. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/02077

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Refer to claim & EP, 496605, A2 & CA, 2059841, A & US, 5290361, A	
A	JP, 56-149499, A (Unilever N.V.), November 19, 1981 (19. 11. 81), Refer to claim & EP, 37146, B1 & US, 4325828, A & ZA, 8101958, A & CA, 1158129, A & DE, 3164095, B1	19-25, 40-46
A	JP, 55-52397, A (Unilever N.V.), April 16, 1980 (16. 04. 80), Refer to claim & DE, 2938731, B1 & BE, 879048, A & NL, 183411, B & NO, 7903096, A & SE, 7908023, A & DK, 7904039, A & GB, 2033937, B & GB, 2112720, B & FI, 7902936, A & FR, 2437442, A1 & BR, 7902936, A & US, 4225452, A & ZA, 7905123, A & AT, 7906309, A & CA, 1113340, A & CH, 642677, A	19-25, 40-46
X	EP, 331556, A2 (MANUFACTURE DE PRODUITS CHIMIQUES PROTEX), February 21, 1989 (21. 02. 89), Refer to claim & FR, 2627772, A1	42, 45-46
X	US, 4130582, A (Ciba-Geigy Corporation), December 19, 1978 (19. 12. 78), Refer to claim & GB, 1599256, A & CH, 633257, A	42, 45-46

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/02077

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

a. Claims 1 to 17 pertain to a method for treating the surface of a substrate with a complexing agent comprising the group A complexing agents and the group B complexing agents, while claim 18 pertains to a surface treatment composition comprising the group A complexing agents and the group B complexing agents.

b. Claims 19 to 23, 26 to 31, and 33 to 41 pertain to a method for treating the surface of a substrate with the group A complexing agents, and claims 24 and 25, 32, and 43 and 44 pertain to a surface treatment composition comprising the group A complexing agents, while claims 42 and 45 and 46 pertain to the group A complexing agents and a method for purifying the group A complexing agents.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/02077

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet (1)

Two groups of inventions, i.e., the complexing agents comprising a combination of the group A complexing agents with the group B complexing agents in the group a inventions and the complexing agents comprising group A complexing agents alone in the group b inventions, are not considered as relating to a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 9 6 / 0 2 0 7 7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C 1 1 D 7 / 0 4 , 7 / 2 6 , H 0 1 L 2 1 / 3 0 4 ,
C 2 3 F 1 / 3 2 , B 2 1 B 4 5 / 0 2

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C 1 1 D 7 / 0 4 , 7 / 2 6 , H 0 1 L 2 1 / 3 0 4 ,
C 2 3 F 1 / 3 2 , B 2 1 B 4 5 / 0 2

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP. 6-163495, A (株式会社東芝), 10. 6月. 1994(10. 06. 94), 特許請求の範囲及び実施例参照 (ファミリーなし)	1-2, 13-18, 33-41 3-12, 19-32
X Y	JP. 64-20295, A (サ・ブ・ロク・エ・ソ・キ・ソ・ル・カ・ソ・ニ), 24. 1月. 1989(24. 01. 89), 特許請求の範囲参照 & EP. 286167, A1 & AU. 8814193, A & FI. 91539, B & DK. 8801858, A & US. 5202050, A & CA. 1332217, A	1-13, 18, 14-17, 19-32
Y	JP. 6-216098, A (エヌ・エー・エレクトロニクス テクノロジー株式会社), 5. 8月. 1994(05. 08. 94). 特許請求の範囲参照 (ファミリーなし)	1 - 4 1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 1 0 . 9 6

国際調査報告の発送日

29.10.96

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 1 0 0

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

柳 和 子

印

4 H

9 4 5 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 5-275405, A (和光純薬工業株式会社) , 22. 10月. 1993(22. 10. 93), 特許請求の範囲参照 & EP, 496605, A2 & CA, 2059841, A & US, 5290361, A	1-41
A	JP, 56-149499, A (エリハ・ナロ・セ・ハツノトシヤフ) , 19. 11月. 1981(19. 11. 81), 特許請求の範囲参照 & EP, 37146, B1 & US, 4325828, A & ZA, 8101958, A & CA, 1158129, A & DE, 3164095, B1	19-25, 40-46
A	JP, 55-52397, A (エリハ・ナロ・セ・ハツノトシヤフ) , 16. 4月. 1980(16. 04. 80), 特許請求の範囲参照 & DE, 2938731, B1 & BE, 879048, A & NL, 183411, B & NO, 7903096, A & SE, 7908023, A & DK, 7904039, A & GB, 2033937, B & GB, 2112720, B & FI, 7902936, A & FR, 2437442, A1 & BR, 7902936, A & US, 4225452, A & ZA, 7905123, A & AT, 7906309, A & CA, 1113340, A & CH, 642677, A	19-25, 40-46
X	EP, 331556, A2 (MANUFACTURE DE PRODUITS CHIMIQUES PROTEX) , 21. 2月. 1989(21. 02. 89), 特許請求の範囲参照 & FR, 2627772, A1	42, 45-46
X	US, 4130582, A (Ciba-Geigy Corporation) , 19. 12月. 1978(19. 12. 78), 特許請求の範囲参照 & GB, 1599256, A & CH, 633257, A	42, 45-46

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの1の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの2の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

a. 請求の範囲1-17は、(A群)及び(B群)からなる錯化剤を用いた基体の表面処理方法に関するものであり、請求の範囲18は、(A群)及び(B群)からなる錯化剤を含む表面処理組成物に関するものである。

b. 請求の範囲19-23, 26-31, 33-41は、(A群)の錯化剤を用いた基体の表面処理方法に関するものであり、請求の範囲24-25, 32, 43-44は、(A群)の錯化剤を含む表面処理組成物に関するものであり、請求の範囲42及び45-46は、(A群)の錯化剤及び(A群)の錯化剤の精製方法に関するものである。

aの発明群の(A群)と(B群)を結合した錯化剤とbの発明群の(A群)のみの錯化剤の二つの発明群が単一の一般的な概念を形成するように連関している一群の発明であるとは認められない。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.